

PCT/JP2004/011502

06.9.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 11 NOV 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 8月 5日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-206012
[ST. 10/C]: [JP2003-206012]

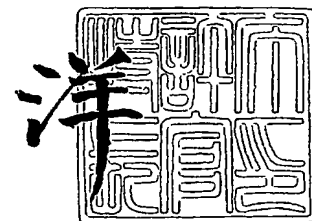
出 願 人
Applicant(s): 財団法人川村理化学研究所

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3097300

【書類名】 特許願

【整理番号】 EPX030019

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C211/65

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県佐倉市大崎台 2 - 1 0 - 9, 2 0 5

 【氏名】 王林 明

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県千葉市稲毛区長沼原町 3 1 7 - 1, 4 - 9 0 1

 【氏名】 原口 和敏

【特許出願人】

 【識別番号】 000173751

 【氏名又は名称】 財団法人川村理化学研究所

【代理人】

 【識別番号】 100088764

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 高橋 勝利

 【電話番号】 03-5203-7754

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005795

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9902076

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱硬化性樹脂硬化剤用アミンホウ酸塩、熱硬化性樹脂用硬化剤、熱硬化性樹脂組成物及びその製造方法、それらの成型物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱硬化性樹脂硬化剤として用いるアミンホウ酸塩。

【請求項 2】 (A) アミン系化合物と (B) 無機ホウ酸系化合物とを反応して得られる請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂硬化剤用アミンホウ酸塩。

【請求項 3】 前記アミン系化合物が、脂肪族アミン、芳香族アミンおよび脂環族アミンであり、分子中にアミノ基およびイミノ基およびニトリロ基を少なくとも 1 個有する請求項 2 に記載の熱硬化性樹脂硬化剤用アミンホウ酸塩。

【請求項 4】 前記アミン系化合物が、ポリアミドポリアミン、ピペリジン、ベンジルジメチルアミン、ヘキサミン、イミダゾール化合物である請求項 2 又は 3 に記載の熱硬化性樹脂硬化剤用アミンホウ酸塩。

【請求項 5】 前記無機ホウ酸系化合物が、ホウ酸またはホウ酸エステルである請求項 2 乃至 4 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂硬化剤用アミンホウ酸塩。

【請求項 6】 前記アミン系化合物のアミノ基およびイミノ基およびニトリロ基と前記無機ホウ酸系化合物のホウ素との含有比率が、モル比で 1 / 1 ~ 6 である請求項 2 乃至 5 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂硬化剤用アミンホウ酸塩。

【請求項 7】 結晶性である請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂硬化剤用アミンホウ酸塩。

【請求項 8】 非結晶性である請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂硬化剤用アミンホウ酸塩。

【請求項 9】 無機ホウ酸系化合物 (B) に基づく単核構造を有する請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂硬化剤用アミンホウ酸塩。

【請求項 10】 無機ホウ酸系化合物 (B) に基づく多核構造を有する請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂硬化剤用アミンホウ酸塩。

【請求項 11】 アミンホウ酸塩を含有してなる熱硬化性樹脂用硬化剤。

【請求項 12】 前記アミンホウ酸塩が、(A) アミン系化合物と (B) 無機ホウ酸系化合物とを反応して得られるものである請求項 11 に記載の熱硬化性樹脂用硬化

剤。

【請求項 13】前記アミン系化合物が、脂肪族アミン、芳香族アミンおよび脂環族アミンであり、分子中にアミノ基およびイミノ基およびニトリロ基を少なくとも 1 個有する請求項 12 に記載の熱硬化性樹脂用硬化剤。

【請求項 14】前記アミン系化合物が、ポリアミドポリアミン、ピペリジン、ベンジルジメチルアミン、ヘキサミン、イミダゾール化合物である請求項 12 又は 13 に記載の熱硬化性樹脂用硬化剤。

【請求項 15】前記無機ホウ酸系化合物が、ホウ酸、ホウ酸エステルである請求項 12 乃至 14 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂用硬化剤。

【請求項 16】前記アミン系化合物のアミノ基またはイミノ基またはニトリロ基と前記無機ホウ酸系化合物のホウ素との含有比率が、モル比で 1/1～6 である請求項 12 乃至 15 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂用硬化剤。

【請求項 17】前記アミンホウ酸塩が結晶性である請求項 11 乃至 16 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂用硬化剤。

【請求項 18】前記アミンホウ酸塩が非結晶性である請求項 11 乃至 16 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂用硬化剤。

【請求項 19】前記アミンホウ酸塩が前記無機ホウ酸系化合物に基づく単核構造を有する請求項 12 乃至 18 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂用硬化剤。

【請求項 20】前記アミンホウ酸塩が前記無機ホウ酸系化合物に基づく多核構造を有する請求項 12 乃至 18 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂用硬化剤。

【請求項 21】(D) 熱硬化性樹脂と、請求項 11 乃至 20 のいずれかに記載の(C)硬化剤とを含有する熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 22】前記熱硬化性樹脂中に前記硬化剤が均一に相溶または微分散している請求項 21 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 23】前記熱硬化性樹脂が(E)エポキシ樹脂である請求項 21 又は 22 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 24】前記エポキシ樹脂と前記硬化剤とを低級アルコールを含む(G)有機溶剤に均一に溶解してなる請求項 22 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 25】前記硬化剤が、潜在性硬化剤であるベンジルジメチルアミンホ

ウ酸塩及びイミダゾールホウ酸塩の少なくとも一種を含有する請求項 23 又は 24 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 26】 前記エポキシ樹脂 100 質量部に対して前記硬化剤を 4～120 質量部を含有する請求項 23 乃至 25 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 27】 (E)エポキシ樹脂と請求項 11 乃至 20 のいずれかに記載の (C)硬化剤とを低級アルコールを含む (G)有機溶剤に均一に溶解した樹脂材料を加熱処理し、且つ溶液状態でゲル化させることのない非ゲル状熱硬化性樹脂組成物の製造方法。

【請求項 28】 (E)エポキシ樹脂中にまたは (H)有機溶媒で希釈したエポキシ樹脂溶液中に請求項 11 乃至 20 のいずれかに記載の (C)硬化剤を均一に微分散する非ゲル状熱硬化性樹脂組成物の製造方法。

【請求項 29】 請求項 27 又は 28 で得られる非ゲル状熱硬化性樹脂組成物を、その硬化反応を進めないように 100℃以下の低温で乾燥し、溶剤を除去する熱硬化性樹脂組成物の製造方法。

【請求項 30】 (E)エポキシ樹脂と請求項 11 乃至 20 のいずれかに記載の (C)硬化剤とを、低級アルコールを含む (G)有機溶剤に均一に溶解した樹脂材料を溶液状態で加熱処理してから、有機溶剤を除去し、得られる固形状物を粉砕することからなる粉末状の熱硬化性樹脂組成物の製造方法。

【請求項 31】 (E)エポキシ樹脂と請求項 11 乃至 20 のいずれかに記載の (C)硬化剤とを含有する粉末状の熱硬化性樹脂組成物を加熱下に圧縮成形し、硬化させることからなる成型物の製造方法。

【請求項 32】 耐熱性基材シートの表面に、(E)エポキシ樹脂と請求項 11 乃至 20 のいずれかに記載の (C)硬化剤とを含有する熱硬化性樹脂組成物の未硬化塗膜層を設け、前記未硬化塗膜層の上に更に別の耐熱性基材シートを重ね合わせ、これら両耐熱性基材シートを加熱圧着してから未硬化塗膜層を硬化させることからなる耐熱性積層シートの製造方法。

【請求項 33】 前記熱硬化性樹脂が (F)ノボラックフェノール樹脂である請求項 21 又は 22 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 34】(F)ノボラックフェノール樹脂と、(I)ヘキサミンホウ酸塩を含有する(C)硬化剤とを含有する請求項 33 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 35】前記ノボラックフェノール樹脂中に前記硬化剤が均一に相溶または微分散した粉末状である請求項 33 または 34 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 36】前記ノボラックフェノール樹脂と前記硬化剤とが低級アルコールを含む(J)有機溶剤に均一に溶解した溶液状である請求項 33 乃至 34 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 37】(F)ノボラックフェノール樹脂と(I)ヘキサミンホウ酸塩を含有する(C)硬化剤とが低級アルコールを含む(J)有機溶剤に均一に溶解した溶液から、前記有機溶剤を除去し、得られる固形状物を粉砕する粉末状の熱硬化性樹脂組成物の製造方法。

【請求項 38】請求項 37 で得られる粉末状の熱硬化性樹脂組成物を加熱下に圧縮成形し、硬化させることからなる成型物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱硬化性樹脂硬化剤用アミンホウ酸塩、それを含有する熱硬化性樹脂用硬化剤及びそれを含有する熱硬化性樹脂組成物に関するもので、更にかかる熱硬化性樹脂組成物の製造法及び熱硬化性樹脂組成物を用いた成型物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

アミンホウ酸塩は古くから研究されている(例えば特許文献 1 および特許文献 2 参照)。これらの文献では、アミン化合物とホウ酸とを反応させて得られるアミンホウ酸塩水溶液をそのままラテックス凝固剤あるいは α -アルキルアクロレインの製造用触媒として用いられている。また、最近では、セメントなどの組成物の成分として、アミンホウ酸塩がしばしば用いられている(例えば特許文献 3 参照)。

しかし、かかるアミンホウ酸塩を単離し、それをエポキシ樹脂やノボラックフェノール樹脂などの熱硬化性樹脂の硬化剤としての用途研究はいままで行われなかった。

一方、各種産業分野で使われているエポキシ樹脂及びフェノール樹脂に対して、耐熱性への要求がますます厳しいものになりつつある。耐熱性を向上させる有力手段の一つに硬化剤の選択がある。エポキシ樹脂及びノボラックフェノール樹脂用硬化剤としては、アミン化合物が最も広く使用されている。しかし、アミン系硬化剤を用いた樹脂硬化物のガラス転移温度(Tg)が高くても150℃前後であり、耐熱性は充分とは言えない。また、アミン化合物の多くは刺激臭があり、取扱上に安全性の問題がある。これらのことから、高いガラス転移温度(Tg)を有する硬化物の得られる、且つ刺激臭のない取り扱いやすい耐熱性アミン系硬化剤の開発が求められている。

また、エポキシ樹脂にアミン系硬化剤とホウ酸化合物とを添加した硬化性組成物が提案されている（例えば特許文献4参照）。このような硬化性組成物では、エポキシ樹脂に分子レベルで相溶するホウ酸化合物の量が少なく、得られる硬化物の耐熱性が十分でない。

【0003】

【特許文献1】特公昭54-4377号公報

【特許文献2】特開平4-338355号公報

【特許文献3】特表3003-504294号公報

【特許文献4】特表平10-507481号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、熱硬化性樹脂の硬化剤として有用であるアミンホウ酸塩及び熱硬化性樹脂に対してホウ素含有量を高くすることができるアミンホウ酸塩含有熱硬化性樹脂用硬化剤を提供することにある。

本発明の他の目的は、上記アミンホウ酸塩を熱硬化性樹脂、例えばエポキシ樹脂やノボラックフェノール樹脂に添加することにより、高いガラス転移温度を有する耐熱性硬化物をもたらすことができる樹脂組成物及びその製造方法を提供す

ることにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、前記目的を達成すべく、鋭意検討を重ねた結果、アミン系化合物と安価なホウ酸とを反応させて得られるアミンホウ酸塩を熱硬化性樹脂用硬化剤として用いることにより、ホウ酸塩基が分子レベルでエポキシ樹脂やノボラックフェノール樹脂などの熱硬化性樹脂に導入され、高い耐熱性、即ち高いガラス転移温度を有する硬化物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、(1)熱硬化性樹脂用硬化剤として用いるアミンホウ酸塩、(2)該アミンホウ酸塩を含有してなる熱硬化性樹脂用硬化剤、(3)熱硬化性樹脂、好ましくはエポキシ樹脂およびノボラックフェノール樹脂と該硬化剤とを含有する熱硬化性樹脂組成物、(4)該熱硬化性樹脂組成物の製造法および(5)該熱硬化性組成物を用いた成型物の製造法に関する。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明の熱硬化性樹脂用硬化剤として用いるアミンホウ酸塩としては、通常アミン系化合物(A)とホウ酸系化合物(B)とを反応させて得られるものである。特に、有機溶媒または水の中にアミン系化合物(A)とホウ酸系化合物(B)とを反応させて得られた反応生成物から溶媒を除去し、場合によっては分離、精製を行い、アミン刺激臭の殆どない粉末状のアミンホウ酸塩として得ることができる。

尚、本発明では、アミン系化合物(A)とホウ酸およびホウ酸エステルなどのホウ酸系化合物(B)との塩を一括してアミンホウ酸塩とする。

また、ホウ酸系化合物(B)がホウ酸エステルの場合、該ホウ酸エステルは、アミン系化合物(A)と塩を形成するものが該当する。

【0007】

本発明でのアミン系化合物(A)としては、所謂熱硬化性樹脂を硬化することができるアミン化合物であり、特に限定されるものではなく、広い範囲のアミン化合物を用いることができる。かかるアミン系化合物は、好ましくは脂肪族アミン、芳香族アミンおよび脂環族アミンであり、特にその中でも分子中に1級アミン

(アミノ基) または2級アミン (イミノ基) または3級アミン (ニトリロ基) を少なくとも1個有するものが好適である。

かかるアミン系化合物は、一般的に R_1NH_2 で表される1級アミン、 R_1R_2NH で表される2級アミン、 $R_1R_2R_3N$ で表せる3級アミン (R_1 、 R_2 、 R_3 は有機基である)、ポリアミン、ポリアミドポリアミン、OH基を持つアルカノールアミン、縮環芳香族のアミンなどである。

【0008】

上記アミン系化合物の中でも、次に挙げる各種のエポキシ樹脂用硬化剤及びノボラックフェノール樹脂用硬化剤として使用されるものが特に好ましい。

脂肪族ポリアミン:

エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、プロピレンジアミン、ジプロピレントリアミン、シクロヘキサレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンジアミン、2,5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミンなど。

脂環族ポリアミン:

メタセンジアミン、イソホロンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、1,3,5-トリス(アミノメチル)ベンゼンなど。

芳香族ポリアミン:

m-フェニレンジアミン、メタキシレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンなど。

(4) ポリアミドポリアミン:

脂肪族ポリアミンと重合脂肪酸や安息香酸の反応で製造されるポリアミドポリアミン、例えば、ラッカーマイドTD-984やエピクロンB-053など。

2級アミン化合物:

ピペリジン、N-メチルピペラジン、ヒドロキシエチルピペラジン、ピロリジン、モルホリンなど。

(6) 3級アミン化合物:

トリフェニルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、ト

リエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4,6-トリス(ジアミノメチル)フェノールなど。

(7) イミダゾール化合物:

2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾールなど。

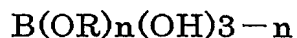
(8) ジシアンジアミド

(9) ヘキサメチレンテトラミン(ヘキサミン)

【0009】

本発明での無機ホウ酸系化合物(B)としては、ホウ酸およびホウ酸エステル、ホウ酸エステルの部分重縮合物が用いられる。ホウ酸およびホウ酸エステルとしては、代表的なものとしては一般式(1)

【化1】



【0010】

(式中、nは0~3までの整数、Rは C_mH_{2m+1} のアルキル基であり、mは1~10の整数を表す。)で表わされる。ホウ酸の具体的なものとしては、例えばオルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸、およびそれらの混合物であり、また、ホウ酸エステルの具体的なものとしては、例えばホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリプロピル、ホウ酸トリブチル等が挙げられる。これらのホウ酸及びホウ酸エステルは、単独又は2種以上組み合わせて使用できる。また、それらの部分加水分解物や部分重縮合物も用いることができる。上記の中ではホウ酸が最も好ましく用いられる。

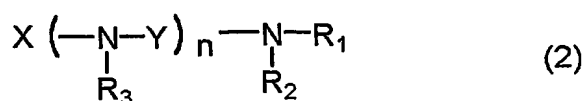
なお、前記の部分重縮合物は、一般式(1)で表されるホウ酸エステルを、水、溶媒、及び必要により酸又は塩基触媒と共に混合攪拌する方法によって得ることができる。

【0011】

本発明の熱硬化性樹脂用硬化剤として用いるアミンホウ酸塩は、より具体的には、次に示すものが代表的なものである。

【0012】

【化2】

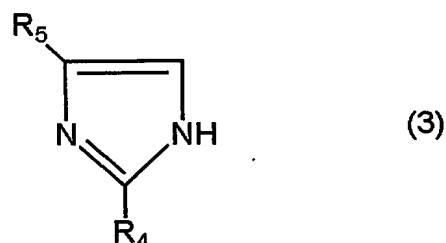


【0013】

(一般式(2)における R_1 、 R_2 、 R_3 は水素、炭素原子1~20を有するアルキル基、炭素原子1~20を有するアルカノール基を表す。 X は水素、炭素原子1~20を有するアルキル基、炭素原子1~20を有するアルカノール基または炭素原子2~50を有するオキシアルキレン基を表す。また Y はフェニル基、炭素原子2~50を有するアルキレンまたはアルキレンエーテル基を表し、 n は0~5の整数を表す。) で表されるアミン化合物と無機ホウ酸系化合物とを反応して得られるアミンホウ酸塩があげられる。

【0014】

【化3】



【0015】

(一般式(3)中、 R_4 はメチル、エチル、イソプロピル、炭素数11のアルキル、炭素数17のアルキル、フェニルなどを表し、 R_5 は水素、メチルなどを表す。) であらわされるイミダゾール系化合物と無機ホウ酸系化合物とを反応して得られるイミダゾールホウ酸塩もあげられる。

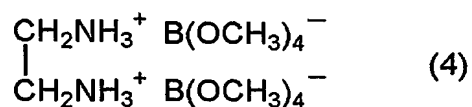
【0016】

上記の一般式(2)で表されるアミン化合物によるアミンホウ酸塩の具体例とし

て、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンなどのアミンホウ酸塩が挙げられる。小さい分子のエチレンジアミン、ジエチレントリアミンの場合、結晶性と非結晶性のアミンホウ酸塩を作り分けることができる。即ち、N,N-ジメチルホルムアミドなどの有機溶剤を合成溶媒として用いた場合、結晶性のアミンホウ酸塩が得られる。これに対して、水を合成溶媒とした場合、非結晶性のアミンホウ酸塩が得られる。この非結晶性のアミンホウ酸塩では、 ^{11}B -NMRのシグナルが結晶性アミンホウ酸塩より低磁場側にシフトすることやFT-IRにおけるB-O結合の伸縮振動の吸収が結晶性アミンホウ酸塩より低波数側にシフトすることが観測され、ホウ酸塩基の化学構造が異なることを強く示唆した。また、結晶性と非結晶性のアミンホウ酸塩のいずれも、ホウ素含有量の測定値が単核ホウ酸塩のホウ素含有量の計算値より高いことから、得られたアミンホウ酸塩が多核縮合ホウ酸塩であると推定した。一方、結晶性エチレンジアミンホウ酸塩をメタノールに溶解した後、一晚冷却により得られた単結晶のX線構造解析の結果、次式(4)で表される単核ホウ酸塩の構造と一致することがわかった。この単核ホウ酸塩が式(5)で表される単核ホウ酸塩のエステル化により得られたものと考えられ、結晶性エチレンジアミンホウ酸塩の中に式(5)で表される単核ホウ酸塩も含まれていると結論した。

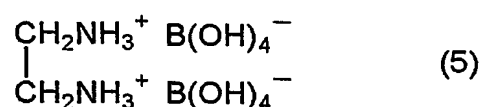
【0017】

【化4】



【0018】

【化5】



【0019】

一方、大きい分子のトリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンを用いた場合、合成溶媒がN,N-ジメチルホルムアミドなどの有機溶剤であっても、非結晶性のアミンホウ酸塩のみが得られる。また、ホウ素含有量の測定値が一個ア

ミノ基またはイミノ基に一個の単核ホウ酸塩基が着くとする場合のホウ素含有量の計算値とほぼ一致することから、単核ホウ酸塩が得られたと考えたが、アミン含有量の測定値からの計算により一個のアミノ基またはイミノ基に対する単核ホウ酸塩基が0.7個しかない。ホウ素含有量とアミン含有量の両方を満足するため、一個のアミノ基またはイミノ基に対して平均一個のホウ素原子がつくような多核縮合ホウ酸塩が形成されていると結論した。

【0020】

本発明のアミンホウ酸塩の他の具体例として、ポリアミドアミンホウ酸塩が挙げられる。ポリアミドアミンを用いた場合、アミンとホウ酸とのモル比によって、結晶性と非結晶性のアミンホウ酸塩を作り分けることができる。即ち、アミンの中のアミノ基およびイミノ基の1モルに対して、ホウ酸を1モル以上仕込んだ場合、結晶性アミンホウ酸塩が得られる。これに対して、アミノ基またはイミノ基の1モルに対して、ホウ酸の仕込量が0.6モル未満の場合、非結晶性アミンホウ酸塩が得られる。また、ホウ素含有量の測定から、結晶性アミンホウ酸塩が多核縮合ホウ酸塩であることがわかった。

【0021】

本発明のアミンホウ酸塩の他の具体例としては、ピペリジンとベンジルジメチルアミンのようなアミンホウ酸塩が例示できる。この場合、結晶性のアミンホウ酸塩のみが得られる。ホウ素含有量の測定値が単核ホウ酸塩のホウ素含有量の計算値より高いことから、得られたアミンホウ酸塩が多核縮合ホウ酸塩であると推定した。

【0022】

本発明のアミンホウ酸塩の他の具体例としては、3級ポリアミンのヘキサミンホウ酸塩が例示できる。この場合も、結晶性のアミンホウ酸塩が得られる。また、ホウ素含有量の測定値が単核ホウ酸塩のホウ素含有量の計算値より高いことから、得られたアミンホウ酸塩が多核縮合ホウ酸塩であると推定した。

また、イミダゾールホウ酸塩の具体例として、2-エチル-4-メチルイミダゾールホウ酸塩が挙げられる。X線回折のパターン及びホウ素含有率の測定値から、結晶性イミダゾール縮合ホウ酸塩であることを推定した。

【0023】

本発明におけるアミンホウ酸塩の合成は、例えば次のようにして行うことができる。即ち、有機溶剤または水にホウ酸を溶解または懸濁させて攪拌しながら、アミン系化合物溶液を滴下する。場合によっては、添加順序を逆にしてアミン系化合物の有機溶剤溶液または水溶液を攪拌しながら、ホウ酸溶液を滴下することもある。続いて、室温または加熱下、一定時間において反応を行う。得たアミンホウ酸塩が析出した場合、吸引濾過により沈殿物を回収する。一方、反応生成物のアミンホウ酸塩が反応溶媒に溶けている場合、エバポレーターにより溶媒を留去する。このようにして得られた反応生成物をN,N-ジメチルホルムアミド、アセトンの順で数回繰り返し洗浄した後、真空乾燥により白色粉末のアミンホウ酸塩が得られる。

【0024】

本発明のアミンホウ酸塩の合成溶媒としては、ホウ酸系化合物またはアミン系化合物の少なくとも一種を溶解するようなものが必要である。例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどの低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、水などが挙げられ、これらは単独又は二種以上の混合で使用できる。その中では、特にN,N-ジメチルホルムアミド、水を用いることが好ましい。溶媒の使用量は、ホウ酸系化合物およびアミン系化合物の合計100質量部に対して溶媒が300～1500質量部となるように用いることが好ましい。

【0025】

本発明のアミンホウ酸塩の合成条件として、アミン系化合物の中のアミノ基およびイミノ基およびニトリロ基とホウ酸系化合物とのモル比及び反応温度と時間が重要である。ホウ酸系化合物の比率を増やすと、多核縮合ホウ酸塩が形成しやすく、高いホウ素含有量のアミンホウ酸塩が得られる。これに対してアミン化合物の比率を増やすと、より低いホウ素含有量のアミンホウ酸塩を得ることができる。一般的にアミン系化合物の中のアミノ基およびイミノ基およびニトリロ基の合計1モルに対して、ホウ酸が0.25～10モルが好ましく、より好ましくは0.5～8

モル、特に好ましくは1~6モルである。0.25モル未満又は10モルを超える場合、アミノホウ酸塩の収率が低く、経済的に不利になり、好ましくない。また、反応温度について、用いるアミン系化合物の種類によっては異なるが、一般的に15℃~150℃が好ましく、より好ましくは20℃~120℃であり、特に好ましくは25℃~100℃である。反応時間は反応温度にもよるが、通常1~15時間である。

【0026】

本発明でのアミノホウ酸塩がアミン特有の刺激臭が殆どない固形状粉末であり、水またはメタノールなどの低級アルコールによく溶ける性質を持っており、エポキシ樹脂やノボラックフェノール樹脂などの熱硬化性樹脂(D)の硬化剤として用いられる。

本発明での熱硬化性樹脂(D)としては、エポキシ樹脂、ノボラックフェノール樹脂、ポリウレタン樹脂などが挙げられる。

【0027】

エポキシ樹脂(E)としては、1分子内に平均2個以上のエポキシ基を有する慣用のエポキシ樹脂であり、その種類は特に限定されない。例えば、次に掲げる各種のエポキシ樹脂を単独又は2種以上組み合わせて使用できる。

(1) フェノール系グリシジルエーテル型エポキシ樹脂:

ビスフェノール-A、ビスフェノール-F、テトラプロモビスフェノール-A、テトラフェニロールエタン、フェニールノボラック、クレゾールノボラックなどのフェノール化合物とエピクロルヒドリンとの反応により得られるフェノール系グリシジルエーテル型エポキシ樹脂。

(2) アルコール系グリシジルエーテル型エポキシ樹脂:

(a) ビスフェノール-A、ビスフェノール-F、テトラプロモビスフェノール-A、テトラフェニロールエタンなどのフェノール化合物とアルキレンオキサイドとの付加反応により得られるポリオール、又は水添ビスフェノールAなどのポリオールと、(b) エピクロルヒドリンとの反応により得られるアルコール系グリシジルエーテル型エポキシ樹脂。

(3) グリシジルエステル型エポキシ樹脂:

ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル

等のジグリシジルエステル型エポキシ樹脂。

(4) グリシジルアミン型エポキシ樹脂:

1,3-ジグリシジルヒダントイン、トリグリシジルイソシアヌレート、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルーパラアミノフェノール等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂。

(5) 混合型エポキシ樹脂:

アミノフェノール又はオキシ安息香酸とエピクロルヒドリンとの反応により得られるエポキシ樹脂、シクロペタジエンやジシクロペンタジエン骨格を有する脂環式型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂等の混合型エポキシ樹脂。

【0028】

本発明に於いて、エポキシ樹脂組成物の硬化物が充分高いガラス転移温度と優れた耐熱性を獲得する為に、エポキシ樹脂のエポキシ基当量は、好ましくは2000以下、より好ましくは1000以下、特に好ましくは500以下である。

【0029】

本発明でのエポキシ樹脂の硬化剤としては、前記するアミンホウ酸塩が用いられ、特にエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンなどのポリアミンホウ酸塩、ラッカーマイトTD-984やエピクロンB-053などのポリアミドポリアミンホウ酸塩、ピペリジンとベンジルジメチルアミンのようなモノアミンホウ酸塩、2-エチル-4-メチルイミダゾールホウ酸塩などのイミダゾールホウ酸塩などである。これらのアミンホウ酸塩が結晶性であっても、非結晶性であっても、単核ホウ酸塩であっても、多核縮合ホウ酸塩であっても、いずれもエポキシ樹脂の硬化剤として用いられる。

【0030】

本発明でエポキシ樹脂硬化剤として用いる各種アミンホウ酸塩の使用量は、それぞれ含まれているアミン系化合物がエポキシ樹脂硬化剤として通常用いられる量に基づいて決めることができるが、得られる硬化物の充分な耐熱性を得るためには、その使用量を大きく超えて用いることもできる。一般的には、エポキシ樹脂に対して、4~120phr配合することが好ましい。具体例としては、ポリアミン

ホウ酸塩を用いる場合、エポキシ樹脂に対して、5～50phr、より好ましくは10～40phr、特に好ましくは15～30phrが用いられる。また、ポリアミドアミンホウ酸塩を用いた場合は、エポキシ樹脂に対して、10～120phr、より好ましくは15～80phr、特に好ましくは20～60phrが用いられる。また、ピペリジンホウ酸塩を用いた場合は、エポキシ樹脂に対して、6～35phr、より好ましくは8～25phr、特に好ましくは10～20phrが用いられる。また、ベンジルジメチルアミンホウ酸塩を用いた場合は、エポキシ樹脂に対して、6～50phr、より好ましくは8～40phr、特に好ましくは10～30phrが用いられる。また、2-エチル-4-メチルイミダゾールホウ酸塩を用いた場合は、エポキシ樹脂に対して、4～35phr、より好ましくは6～30phr、特に好ましくは8～25phrが用いられる。

【0031】

本発明におけるエポキシ樹脂組成物の有機溶媒(G)としては、エポキシ樹脂およびアミンホウ酸塩を均一に溶解できる有機溶媒やアミンホウ酸塩を溶解せず、エポキシ樹脂を溶解するような有機溶媒が使用される。エポキシ樹脂およびアミンホウ酸塩を溶解できる有機溶媒としては、通常低級アルコールを含有するものが使用される。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、メチルエチルセルソルブなど有機溶媒にメタノール、エタノール、イソプロパノールなどの炭素数1～6程度の低級アルコールを添加した有機溶媒の混合物が挙げられる。尚、ジメチルスルホキシドについては、アミンホウ酸塩の種類によっては、単独でエポキシ樹脂およびアミンホウ酸塩の両者を溶解することができる。

また、優れた保存安定性を有するエポキシ樹脂組成物を目的とする場合には、有機溶媒(H)として、アミンホウ酸塩を溶解せず、エポキシ樹脂を溶解するような有機溶媒を使用することが必要である。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、メチルエチルセルソルブなどが挙げられ、これらは単独又は二種以上の混合で使用できる。

【0032】

本発明のエポキシ樹脂組成物の製造方法に於いて、エポキシ樹脂およびアミンホウ酸塩を有機溶媒(G)に均一に溶解した溶液状態での加熱処理を行うことは均一透明なエポキシ樹脂組成物を得るために極めて重要である。溶液状態での加熱処理とは、実質的に溶媒を除去することなく、即ちクローズドシステムで加熱し、しかも樹脂がゲル化しないように行うことを云う。それを行うことにより、エポキシ樹脂とアミンホウ酸塩とが反応するあるいは相互作用を持つことにより、アミンホウ酸塩がエポキシ樹脂溶液中に分子レベルで均一に相溶する。得られた溶液を脱溶剤して得られる組成物はアミンホウ酸塩の凝集がなく均一透明となる。これに対して溶液状態での加熱処理がない場合は、脱溶剤と共にアミンホウ酸塩が析出してしまい、得られる硬化物は不透明で脆い材料となる。

溶液状態での加熱処理の条件は、用いるアミンホウ酸塩とエポキシ樹脂との反応あるいは相互作用の容易さにより異なる。基本的には加熱処理の下限及び上限としては、その後の脱溶剤によりアミンホウ酸塩が析出しなくなる範囲(下限)、且つ溶液がゲル化しない範囲(上限)で加熱処理を行うことが重要である。加熱処理を過度に行った場合、組成物が増粘またはゲル化してしまい、実用性の点から好ましくない。

溶液状態での加熱処理温度は、具体的には硬化剤としてポリアミンホウ酸塩、ポリアミドアミンホウ酸塩及びピペリジン、ベンジルジメチルアミンのようなモノアミンホウ酸塩を用いた場合、25～100℃、より好ましくは30～90℃、特に好ましくは40～80℃で行える。加熱処理時間は加熱処理温度により異なるが、0.1～40時間が好ましく、より好ましくは0.2～30時間、特に好ましくは0.3～20時間である。

また、イミダゾールホウ酸塩を用いた場合は、溶液状態での加熱処理温度は30～150℃が好ましく、より好ましくは40～130℃であり、特に好ましくは50～110℃である。加熱処理時間は加熱処理温度により異なるが、0.3～50時間が好ましく、より好ましくは0.5～40時間、特に好ましくは1～25時間である。

【0033】

本発明の保存安定なエポキシ樹脂組成物の製造方法において、エポキシ樹脂の中にアミンホウ酸塩を溶解せず、微分散処理を行うことにより保存安定なエポキ

シ樹脂組成物が得られる。アミンホウ酸塩を微分散する方法としては、(1)法: アミンホウ酸塩をエポキシ樹脂に添加して、ミキサーまたはロールなどを用いて混練する方法、(2)法: アミンホウ酸塩及び(H)有機溶媒をエポキシ樹脂に添加して、ブレンダーなどを用いて粉碎混合する方法、(3)法: アミンホウ酸塩、(H)有機溶媒及びガラスビーズをエポキシ樹脂に添加して、シェーカなどを用いて混合分散する方法などが挙げられる。これらの処理方法を行うことにより、アミンホウ酸塩がミクロンオーダーでエポキシ樹脂の中に微分散され、常温ではエポキシ樹脂と反応しない潜在性硬化剤となる。得られた組成物はアミンホウ酸塩の凝集や沈降などがなく均一材料になる。

【0034】

本発明で得られるエポキシ樹脂組成物から、硬化反応を進めないようにして溶媒を除去することにより、無溶媒のエポキシ樹脂組成物が製造できる。脱溶媒温度は用いる硬化剤により異なるが、100℃以下が好ましく、より好ましくは80℃以下、特に好ましくは60℃以下である。

【0035】

上述の方法により製造される溶液状の熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、金属、セラミック、耐熱性プラスチックなどの基材に対する耐熱性塗料として利用できるほか、ガラス繊維の耐熱性含浸剤としても利用することができる。

また、本発明の溶液状の熱硬化性エポキシ樹脂組成物の応用例の一つとして、耐熱性基材シートの表面上に、この溶液状の耐熱硬化性エポキシ樹脂組成物の未硬化塗膜層を設け、前記未硬化塗膜層の上に更に別の耐熱性基材シートを重ね合わせ、これら両耐熱性基材シートを加熱圧着して前記未硬化塗膜層を硬化させることにより耐熱性積層シートを製造することができる。

耐熱性基材シートとしては、銅、アルミ、チタン、セラミックなどの無機質材料や、耐熱性のポリエステル、ポリアミド、ポリイミドなどの有機質材料や、ガラス繊維強化ポリエステルやガラス繊維強化エポキシ樹脂などの有機・無機複合材料などから選ばれる耐熱性材料からなるシートが挙げられる。

例えば、本発明の溶液状の熱硬化性エポキシ樹脂組成物を銅箔に塗装したものをガラスクロス樹脂成形シートと重ねて、150℃、100MPaの条件で熱プレスする

ことにより、電子部品として有用な銅貼積層板を作製することができる。

【0036】

本発明での粉末状の熱硬化性エポキシ樹脂については、(E)エポキシ樹脂とアミンホウ酸塩が低級アルコールを含む(G)有機溶媒に均一に溶解して、その溶液を加熱処理してから、有機溶媒を除去し、得られる固形状の熱硬化性エポキシ樹脂組成物を粉砕することにより製造できる。

溶液状の熱硬化性エポキシ樹脂組成物中の有機溶剤の除去は、熱風乾燥機、凍結乾燥機、真空乾燥機などを用いて慣用の方法で行うことができるが、溶液状の熱硬化性エポキシ樹脂組成物を大気雰囲気中、加熱ガス流通下もしくは減圧下に、25℃～120℃の温度範囲で加熱して有機溶剤を除去することが好ましい。有機溶剤の除去温度は有機溶剤の種類のほか、用いるアミンホウ酸塩の種類によっても好ましい範囲が異なるが、例えば、ポリアミンホウ酸塩の場合は30℃～100℃である。粉砕は公知慣用の方法で行うことができ、好ましくは平均粒径300 μ m以下に粉砕し、得られた粉末を減圧下に30～100℃の温度で更に乾燥させることが好ましい。

【0037】

上述の方法により製造される粉末状の熱硬化性エポキシ樹脂組成物を加熱下に圧縮成形して、場合によって更に熱処理することにより硬化させ、耐熱性の硬化物成形物が得られる。成形温度は、用いるエポキシ樹脂やアミンホウ酸塩により異なり、特に限定されないが、通常90℃～200℃である。

【0038】

本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、通常のアミン系硬化剤を用いたエポキシ樹脂の硬化物よりもガラス転移温度が100℃～230℃高い硬化物が得られる。

また、本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、通常のアミン系硬化剤を用いたエポキシ樹脂の硬化物とほぼ同等の透明性を有する硬化物が得られる。

さらに、本発明の保存安定な溶液状及び粉末状の熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、高いガラス転移温度を有する硬化物を与えるほかに、製品の使用利便性を有し、且つ製品の長期保存も可能である。

本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物は上述の優れた特性を有し、電気・電子

部材をはじめ、一般の成形材料、塗料または接着剤などの広い分野で好ましく用いられる。

【0039】

本発明において、ノボラックフェノール樹脂(F)は、フェノール系化合物とアルデヒド化合物との反応で得られる通常のノボラック型フェノール樹脂が用いられる。具体的には、フェノール、ナフトール、ビスフェノールAなどの一価のフェノール性化合物、又はレゾルシン、キシレノールなどの二価のフェノール性化合物、又はピロガロール、ヒドロキシヒドロキノンなどの三価のフェノール性化合物、及びこれらフェノール性化合物のアルキル、カルボキシル、ハロゲン、アミンなどの誘導体の単独または二種以上の混合物からなるフェノール性化合物とホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどの脂肪族アルデヒドあるいはベンズアルデヒド、フルフラールなどの芳香族アルデヒドのアルデヒド化合物とを所定のモル比に配合し、塩酸、硫酸、蔞酸、磷酸などの酸性触媒下で反応して得られる公知のノボラック型フェノール樹脂である。

【0040】

本発明においては、ノボラックフェノール樹脂の硬化剤として、(I)ヘキサミン縮合ホウ酸塩が好適に用いられる。その使用量は、ヘキサミン縮合ホウ酸塩のアミン含有量によって異なるが、一般的にノボラックフェノール樹脂100重量部に対して、好ましくは8~80重量部、より好ましくは10~60重量部、特に好ましくは15~45重量部である。

本発明におけるノボラックフェノール樹脂組成物の有機溶媒(J)としては、ノボラックフェノール樹脂及びヘキサミン縮合ホウ酸塩を均一に溶解できる有機溶媒やヘキサミン縮合ホウ酸塩を溶解せず、ノボラックフェノール樹脂を溶解するような有機溶媒が使用される。ノボラックフェノール樹脂及びヘキサミン縮合ホウ酸塩を溶解できる有機溶媒としては、通常低級アルコールを含有するものが使用される。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、クロロホルム、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの有機溶剤にメタノールなどの炭素数1~6程度の低級アルコールを添加した有機溶媒の混合物が挙げられる。

【0041】

本発明では、ノボラックフェノール樹脂(F)とヘキサミン縮合ホウ酸塩(I)が低級アルコールを含む有機溶媒(J)に均一に溶解した溶液から有機溶媒を除去し、得られる固形状物を粉碎することにより粉末状の熱硬化性ノボラックフェノール樹脂組成物を製造することができる。

また、溶液状の熱硬化性ノボラックフェノール樹脂組成物中の有機溶剤の除去は、熱風乾燥機、凍結乾燥機、真空乾燥機などを用いて慣用の方法で行うことができるが、溶液状の熱硬化性ノボラックフェノール樹脂組成物を減圧下に、25℃～80℃の温度範囲で加熱して有機溶剤を除去することが好ましい。粉碎は公知慣用の方法で行うことができ、好ましくは平均粒径300 μ m以下に粉碎し、得られた粉末を減圧下に25℃～80℃の温度で更に乾燥させることが好ましい。

【0042】

上述の粉末状の熱硬化性ノボラックフェノール樹脂組成物を加熱下に圧縮成形して、場合によって更に熱処理することにより硬化させ、耐熱性の硬化物成形物が得られる。成形温度は、用いるノボラックフェノール樹脂やアミンホウ酸塩により異なり、特に限定されないが、通常80℃～200℃である。

【0043】

本発明の熱硬化性ノボラックフェノール樹脂組成物は、通常のヘキサミン硬化剤を用いたノボラックフェノール樹脂の硬化物よりもガラス転移温度が150℃以上高い硬化物が得られる。この優れた耐熱性を活かして、成形材料、断熱材、塗料、摺動材、積層材など幅広い分野で用いられる。

【0044】

而して、本発明については、次のようなメリットが発現することができる。

本発明の(A)アミン系化合物と(B)無機ホウ酸系化合物とを反応させて得られるアミンホウ酸塩は、アミン刺激臭が殆どなく、メタノール又はメタノールを含む有機溶媒によく溶ける性質を持ち、エポキシ樹脂やノボラックフェノール樹脂などの熱硬化性樹脂用硬化剤として用いられる。

本発明で上記のアミンホウ酸塩を硬化剤として、エポキシ樹脂に均一に相溶または微分散させて得られる熱硬化性エポキシ樹脂組成物は極めて高いガラス転移温度を有する硬化物を与える。

本発明の上記のアミンホウ酸塩を用いた粉末状の熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、高いガラス転移温度を有するだけでなく、保存安定性と流通移送性にも優れる。即ち、本発明の粉末状の熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、室温で3ヶ月間保存した後も良好な加熱圧縮成形性を有し長期保存と流通移送に好適である。

本発明の上記のアミンホウ酸塩を用いた熱硬化性エポキシ樹脂組成物は耐熱積層シートの間層として、高いガラス転移温度を有するだけでなく、耐湿耐半田性にも優れる。即ち、本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物で作製した耐熱積層シートを121℃沸騰水の中に2時間処理した後、260℃の半田浴に30秒浸漬したところ、膨れ、気泡、クラックなどを生じなかった。

また、本発明でヘキサミンホウ酸塩を硬化剤として、ノボラックフェノール樹脂に均一に相溶させて得られる熱硬化性ノボラックフェノール樹脂組成物は極めて高いガラス転移温度を有する硬化物を与える。

【0045】

【実施例】

次いで、本発明を合成例、実施例によって具体的に説明する。

また、以下の合成例において、核磁気共鳴スペクトル(NMR)の測定は日本電子(株)製 Lambda300を用いた。 ^{11}B -NMRスペクトルは重水中のホウ酸ピークを基準とした。

フーリエ変換赤外吸収スペクトル(FT-IR)は日本分光工業(株)製 FT/IR-550を用い、 4000cm^{-1} ~ 400cm^{-1} の範囲で測定を行った。

粉末X線回折の測定は理学電機(株)製X線回折装置 RINT ULTIMA+ を使用した。

質量分析は島津製作所製質量分析装置GCMS9100-MKを用いて、試料を直接導入のEI/MS測定法により行った。

ホウ素含有量はPerkin Elmer社製 Optima 3300DVを用いて、ICPの測定を行い、予めホウ酸を用いて作成しておいた検量線により定量した。

アミンの定量は ^1H -NMRの内部標準法により行った。すなわち、試料に一定量のベンゼンまたはクロロホルムを内部標準として添加し、そのピークと一定量のアミンホウ酸塩のアミンの特定ピークとの面積比により定量した。

なお、本発明の合成例について次の試薬が使用された。

アミン系化合物

エチレンジアミン(EDA)：和光純薬工業株式会社製、試薬特級

ジエチレントリアミン(DETA)：和光純薬工業株式会社製、試薬特級

トリエチレンテトラミン(TETA)：和光純薬工業株式会社製、試薬特級

テトラエチレンペンタミン(TEPA)：(和光純薬工業株式会社製、試薬特級

ポリアミドポリアミン エピクロンB-053：大日本インキ化学工業株式会社製、

活性水素当量77g/eq

ポリアミドポリアミン ラッカマイトTD-984：大日本インキ化学工業株式会社製、活性水素当量97g/eq

ピペリジン：和光純薬工業株式会社製、試薬特級

ベンジルジメチルアミン(BDMA)：和光純薬工業株式会社製、試薬特級

ヘキサミン：和光純薬工業株式会社製、試薬特級

2-エチル-4-メチルイミダゾール(2E4MZ)：和光純薬工業株式会社製、試薬特級

(2) ホウ酸 (和光純薬工業株式会社製、試薬特級)

(3) 溶剤

N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)：和光純薬工業株式会社製、試薬特級

メチルエチルケトン(MEK)：和光純薬工業株式会社製、試薬特級

アセトン：和光純薬工業株式会社製、試薬 1 級

テトラヒドロフラン(THF)：和光純薬工業株式会社製、試薬特級

ヘキサン：和光純薬工業株式会社製、試薬 1 級

クロロホルム：和光純薬工業株式会社製、試薬特級

メタノール：和光純薬工業株式会社製、試薬特級

【0046】

(合成例1) [エチレンジアミン縮合ホウ酸塩の合成]

ホウ酸10g(0.162mol)をDMF 70gに溶かした溶液を攪拌しながら、エチレンジアミンEDA 4.86g(0.081mol)を滴下した。白色沈殿が直ちに析出した。室温で2時間攪拌して、吸引濾過により沈殿物を回収した。続いて、得た沈殿物をDMF、アセトンの順に洗浄し、50℃、2時間真空乾燥により、6.34gの白色粉末1aを得た

。また、濾液をエバポレーターでDMFを留去し、得た白色固体をアセトンで洗った。50℃、2時間真空乾燥により1aと同一の化合物の白色粉末4.58gを得た。原料に対して反応生成物の収率は73.5%であった。分析結果を表1、表3及び表5に示す。

【0047】

(合成例2) [エチレンジアミン縮合ホウ酸塩の合成]

ホウ酸40g(0.647mol)をDMF 250gに溶かした溶液を攪拌しながら、エチレンジアミンEDA 9.72g(0.162mol)を滴下した。白色沈殿が直ちに析出した。室温で4時間攪拌して、吸引濾過により沈殿物を回収した。続いて、得た沈殿物をDMF、アセトンの順に洗浄し、50℃、15時間真空乾燥したところ、原料に対して71.2%の収率で反応生成物の白色粉末2a 35.4gを得た。NMRスペクトルは1aと同様であったが、他の分析結果を表3と表5に示す。

【0048】

(合成例3) [エチレンジアミン縮合ホウ酸塩の合成]

ホウ酸30g(0.485mol)をDMF 250gに溶かした溶液を攪拌しながら、エチレンジアミンEDA 29.2g(0.485mol)を滴下した。白色沈殿が直ちに析出した。室温で15時間攪拌して、吸引濾過により沈殿物を回収した。続いて、得た沈殿物をDMF、アセトンの順に洗浄し、50℃、15時間真空乾燥したところ、原料に対して47.4%の収率で反応生成物の白色粉末3a 28.1gを得た。NMRスペクトルは1aと同様であったが、他の分析結果を表3と表5に示す。

【0049】

(合成例4) [エチレンジアミン縮合ホウ酸塩の合成]

ホウ酸30g(0.485mol)を蒸留水H₂O 120gに溶かした溶液を攪拌しながら、エチレンジアミンEDA 14.6g(0.243mol)を滴下した。室温で2時間反応した。そして、エバポレーターで水を留去し、更に60℃、5時間真空乾燥したところ、原料に対して77%の収率で反応生成物の白色粉末4a 34.2gを得た。NMRスペクトルは1aと同様であったが、他の分析結果を表3と表5に示す。

【0050】

(合成例5) [ジエチレントリアミン縮合ホウ酸塩の合成]

ホウ酸60g(0.971mol)をDMF 500gに溶かした溶液を攪拌しながら、ジエチレントリアミンDETA 33.4g(0.324mol)を滴下した。白色沈殿が直ちに析出した。室温で5時間攪拌して、吸引濾過により沈殿物を回収した。続いて、得た沈殿物をDMF、アセトン、ヘキサンの順に洗浄し、50℃、15時間真空乾燥により、原料に対して収率69.4%で反応生成物の白色粉末1b 64.8gを得た。分析結果を表1、表3及び表5に示す。

【0051】

(合成例6) [ジエチレントリアミン縮合ホウ酸塩の合成]

ホウ酸60g(0.971mol)をDMF 500gに溶かした溶液を攪拌しながら、ジエチレントリアミンDETA 11.1g(0.108mol)を滴下した。白色沈殿が直ちに析出した。室温で13時間攪拌して、吸引濾過により沈殿物を回収した。続いて、得た沈殿物をDMF、アセトンの順に洗浄し、50℃、12時間真空乾燥により、原料に対して収率67.9%で反応生成物の白色粉末2b 48.3gを得た。NMRスペクトルは1bと同様であったが、他の分析結果を表3と表5に示す。

【0052】

(合成例7) [ジエチレントリアミン縮合ホウ酸塩の合成]

ジエチレントリアミンDETA 33.4g(0.324mol)をDMF 250gに希釈した溶液を攪拌しながら、ホウ酸30g(0.485mol)をDMF 150gに溶かした溶液を滴下した。白色沈殿が直ちに析出した。室温で14時間攪拌して、吸引濾過により沈殿物を回収した。続いて、得た沈殿物をDMF、アセトンの順に洗浄し、50℃、5時間真空乾燥により、原料に対して収率45%で反応生成物の白色粉末3b 28.5gを得た。NMRスペクトルは1bと同様であったが、他の分析結果を表3と表5に示す。

【0053】

(合成例8) [ジエチレントリアミン縮合ホウ酸塩の合成]

ホウ酸20g(0.324mol)を蒸留水H₂O 160gに溶かした溶液を攪拌しながら、ジエチレントリアミンDETA 11.2g(0.108mol)を加えた。室温で12時間反応した。そして、エバポレーターで水を留去し、更に60℃、17時間真空乾燥したところ、原料に対して80%の収率で反応生成物の白色粉末4b 25gを得た。NMRスペクトルは1bと同様であったが、他の分析結果を表3と表5に示す。

【0054】

(合成例9) [ジエチレントリアミン縮合ホウ酸塩の合成]

ホウ酸20g(0.324mol)を蒸留水H₂O 200gに溶かした溶液を攪拌しながら、ジエチレントリアミンDETA 22.4g(0.216mol)を加えた。室温で13時間反応した。続いて、エバポレーターで水を留去した後、アセトンを加えて洗った。得た白色粉末を50℃、4時間真空乾燥したところ、原料に対して63.2%の収率で反応生成物5b 26.8gを得た。NMR及びFT-IRスペクトルは4bと同様であったが、他の分析結果を表5に示す。

【0055】

(合成例10) [トリエチレンテトラミンホウ酸塩の合成]

ホウ酸60g(0.971mol)をDMF 600gに溶かした溶液を攪拌しながら、トリエチレンテトラミンTETA 35.5g(0.243mol)を滴下した。白色沈殿が直ちに析出した。室温で12時間攪拌して、吸引濾過により沈殿物を回収した。続いて、得た沈殿物をDMF、アセトン、ヘキサンの順に洗浄し、50℃、15時間真空乾燥により、原料に対して収率73.2%で反応生成物の白色粉末1c 69.9gを得た。分析結果を表1、表3及び表5に示す。

【0056】

(合成例11) [トリエチレンテトラミンホウ酸塩の合成]

ホウ酸20g(0.324mol)を蒸留水H₂O 160gに溶かした溶液を攪拌しながら、トリエチレンテトラミンTETA 11.85g(0.081mol)を加えた。室温で15時間反応した。そして、エバポレーターで水を留去し、更に60℃、5時間真空乾燥したところ、原料に対して84.3%の収率で反応生成物の白色粉末2c 26.9gを得た。NMR及びFT-IRスペクトルは1cと同様であったが、他の分析結果を表5に示す。

【0057】

(合成例12) [テトラエチレンペンタミンホウ酸塩の合成]

ホウ酸60g(0.971mol)をDMF 600gに溶かした溶液を攪拌しながら、テトラエチレンペンタミンTEPA 36.8g(0.194mol)を滴下した。白色沈殿が直ちに析出した。室温で13時間攪拌して、吸引濾過により沈殿物を回収した。続いて、得た沈殿物をDMF、アセトン、ヘキサンの順に洗浄し、50℃、9時間真空乾燥により、原料に

対して収率73%で反応生成物の白色粉末1d 70.7gを得た。分析結果を表1、表3及び表5に示す。

【0058】

(合成例13) [テトラエチレンペンタミンホウ酸塩の合成]

ホウ酸20g(0.324mol)を蒸留水H₂O 160gに溶かした溶液を攪拌しながら、テトラエチレンペンタミンTEPA 12.27g(0.065mol)を加えた。室温で15時間反応した。そして、エバポレーターで水を留去し、更に60℃、2時間真空乾燥したところ、原料に対して86.6%の収率で反応生成物の白色粉末2d 28gを得た。NMR及びFT-IRスペクトルは1dと同様であったが、他の分析結果を表5に示す。

【0059】

(合成例14) [エピクロンB-053縮合ホウ酸塩の合成]

ホウ酸30g(0.485mol)をMEK 200gに懸濁させた溶液を攪拌しながら、エピクロンB-053 37.4gを滴下した。室温で24時間攪拌して、吸引濾過により白色沈殿物を回収した。続いて、得た沈殿物をDMF、アセトン、ヘキサンの順に洗浄し、50℃、15時間真空乾燥により、原料に対して収率31%で反応生成物の黄土色粉末1e 20.9gを得た。分析結果を表4及び表6に示す。

【0060】

(合成例15) [エピクロンB-053縮合ホウ酸塩の合成]

ホウ酸45g(0.728mol)をDMF 500gに溶かした溶液を攪拌しながら、エピクロンB-053 112.1gを滴下した。白色沈殿が直ちに析出した。室温で7時間攪拌して、吸引濾過により沈殿物を回収した。続いて、得た沈殿物をアセトン、ヘキサンの順に洗浄し、50℃、15時間真空乾燥により、原料に対して収率31.8%で反応生成物の薄黄土色粉末2e 50.1gを得た。分析結果を表4と表6に示す。

【0061】

(合成例16) [TD-984ホウ酸塩の合成]

ホウ酸30g(0.485mol)をDMF 500gに溶かした溶液を攪拌しながら、ラッカマイドTD-984 94.1gを流し込んだ。沈殿が直ちに析出した。室温で13時間攪拌して、吸引濾過により沈殿物を回収した。続いて、得た沈殿物をDMF、アセトンの順に洗浄し、50℃、4時間真空乾燥により、原料に対して収率37.1%で反応生成物の

薄黄土色粉末1f 46gを得た。分析結果を表4及び表6に示す。

【0062】

(合成例17) [ピペリジン縮合ホウ酸塩の合成]

ホウ酸30g(0.485mol)をDMF 120gに溶かした溶液を攪拌しながら、ピペリジン41.34g(0.485mol)を滴下した。白色沈殿が直ちに析出した。室温で24時間攪拌して、吸引濾過により沈殿物を回収した。続いて、得た沈殿物をアセトン二回洗浄し、50℃、8時間真空乾燥により、19.1gの白色粉末1hを得た。また、濾液をエバポレーターでDMFを留去し、析出した白色固体を濾別した後、アセトンで洗った。50℃、3時間真空乾燥により1hと同一の化合物の白色粉末7.9gを得た。原料に対して反応生成物の収率は37.7%であった。分析結果を表1、表4及び表5に示す。また、質量分析では、ピペリジン正イオンに相当する質量数84のピークが検出された。

【0063】

(合成例18) [ピペリジン縮合ホウ酸塩の合成]

ホウ酸60g(0.971mol)をDMF 240gに溶かした溶液を攪拌しながら、ピペリジン27.6g(0.324mol)を滴下した。白色沈殿が直ちに析出した。室温で13時間攪拌して、吸引濾過により沈殿物を回収した。続いて、得た沈殿物をDMF、アセトンの順に洗浄し、60℃、4時間真空乾燥により、原料に対して収率45%で反応生成物の白色粉末2h 39.4gを得た。NMR及びFT-IRスペクトルは1hと同様であったが、他の分析結果を表5に示す。

【0064】

(合成例19) [ベンジルジメチルアミン縮合ホウ酸塩の合成]

ホウ酸30g(0.485mol)をDMF 120gに溶かした溶液を攪拌しながら、ベンジルジメチルアミンBDMA 66g(0.488mol)を滴下した。白色沈殿が直ちに析出した。室温で5時間攪拌して、吸引濾過により沈殿物を回収した。続いて、得た沈殿物をアセトン二回洗浄し、50℃、15時間真空乾燥により、35.6gの白色粉末1iを得た。また、濾液をエバポレーターでDMFを留去し、得た白色固体をアセトンで二回洗った。50℃、15時間真空乾燥により1iと同一の化合物の白色粉末5.2gを得た。原料に対して反応生成物の収率は42.5%であった。分析結果を表1、表4及び表5

に示す。また、質量分析では、ベンジルジメチルアミンに相当する質量数135のピークが検出された。

【0065】

(合成例20) [ヘキサミン縮合ホウ酸塩の合成]

ホウ酸30g(0.485mol)を蒸留水H₂O 200gに溶かした溶液にヘキサミン17g(0.121mol)を加えて、攪拌により溶解させた。100℃で8時間反応を行った。そして、エバポレーターで水を留去し、得た白色固体をアセトン、クロロホルム、ヘキサンの順に洗浄した。更に50℃、15時間真空乾燥により、原料に対して収率63.8%で反応生成物の白色粉末1j 32.9gを得た。分析結果を表1、表4及び表5に示す。

【0066】

(合成例21) [ヘキサミン縮合ホウ酸塩の合成]

ホウ酸60g(0.971mol)を蒸留水H₂O 300gに溶かした溶液にヘキサミン17g(0.121mol)を加えて、攪拌により溶解させた。100℃で4時間反応を行った。続いて、エバポレーターで水を留去し、濃縮された溶液にDMFを加え、沈殿物を析出させた。濾過により回収した白色固体をアセトンで洗った後、50℃、2時間真空乾燥により、原料に対して収率52.7%で反応生成物の白色粉末2j 40.6gを得た。NMRスペクトルは1jと同様であったが、他の分析結果を表4と表5に示す。

【0067】

(合成例22) [ヘキサミン縮合ホウ酸塩の合成]

ホウ酸30g(0.485mol)を蒸留水H₂O 300gに溶かした溶液にヘキサミン34g(0.242mol)を加えて、攪拌により溶解させた。100℃で4時間反応を行った。そして、エバポレーターで水を留去し、得た白色固体をDMF、クロロホルム、アセトンの順に洗浄した。更に50℃、2時間真空乾燥により、原料に対して収率37.8%で反応生成物の白色粉末3j 24.2gを得た。NMR及びFT-IRスペクトルは2jと同様であったが、他の分析結果を表5に示す。

【0068】

(合成例23) [2-エチル-4-メチルイミダゾール縮合ホウ酸塩の合成]

ホウ酸20g(0.324mol)をDMF 80gに溶かした溶液を攪拌しながら、2-エチル-4-メチルイミダゾール2E4MZ 17.8g(0.162mol)のDMF 40g溶液を滴下した。白色沈殿

が直ちに析出した。室温で13時間攪拌して、吸引濾過により沈殿物を回収した。続いて、得た沈殿物をDMF、アセトンの順に洗浄し、50℃、4時間真空乾燥により、原料に対して収率34.1%で反応生成物の白色粉末2k 12.9gを得た。分析結果を表2、表4及び表5に示す。また、質量分析では、2-エチル-4-メチルイミダゾールに相当する質量数110のピークが検出された。

【0069】

【表1】

	アミノホウ酸塩	溶媒		NMRケミカルシフト δ (ppm)
合成例1	EDA・縮合ホウ酸塩 1a	CD ₃ OD	¹ H	3.0
		"	¹³ C	41.1
比較	EDA	"	¹ H	2.8
		"	¹³ C	45.3
合成例8	DETA・縮合ホウ酸塩 1b	"	¹ H	2.8(4H), 3.0(4H)
		D ₂ O	¹³ C	39.5, 48.5
比較	DETA	CD ₃ OD	¹ H	2.8(4H), 2.7(4H)
		D ₂ O	¹³ C	40.8, 51.5
合成例11	TETA・縮合ホウ酸塩 1c	CD ₃ OD	¹ H	2.7~3.0
		D ₂ O	¹³ C	39.1, 47.1, 47.4
比較	TETA	CD ₃ OD	¹ H	2.4~2.8
		D ₂ O	¹³ C	40.7, 48.5, 51.8
合成例13	TEPA・縮合ホウ酸塩 1d	CD ₃ OD	¹ H	2.7~3.0
		D ₂ O	¹³ C	39.6, 46.4, 47.1, 47.8
比較	TEPA	CD ₃ OD	¹ H	2.4~2.8
		D ₂ O	¹³ C	40.4, 48.2, 51.2
合成例19	ピペリジン縮合ホウ酸塩 1h	CD ₃ OD	¹ H	1.7(2H), 1.8(4H), 3.1(4H)
		"	¹³ C	23.2, 23.8, 45.7
比較	ピペリジン	"	¹ H	1.8(8H), 2.8(4H)
		"	¹³ C	25.8, 27.2, 47.7

【0070】

【表2】

	アミノホウ酸塩	溶媒		NMRケミカルシフト δ (ppm)
合成例21	BDMA・縮合ホウ酸塩 1i	"	^1H	2.4(6H), 3.7(2H), 7.3(5H)
		"	^{13}C	44.6, 84.2, 129.3, 129.7, 131.1, 138.6
比較	BDMA	"	^1H	2.2(6H), 3.5(2H), 7.3(5H)
		"	^{13}C	45.2, 85.0, 128.5, 129.3, 130.8, 138.7
合成例22	ヘキサミン縮合ホウ酸塩 1j	"	^1H	4.7
		"	^{13}C	74.2
比較	ヘキサミン	"	^1H	4.7
		"	^{13}C	74.5
合成例25	2E4MZ・縮合ホウ酸塩 1k	CD3OD	^1H	1.3(3H), 2.2(3H), 2.8(2H), 6.9(1H)
		"	^{13}C	10.6, 12.5, 21.1, 117.1, 131.1, 150
比較	2E4MZ	"	^1H	1.3(3H), 2.2(3H), 2.8(2H), 6.6(1H)
		"	^{13}C	11.7, 13.2, 22.4, 117.8, 132.4, 150.4

【0071】

【表 3】

	アミンホウ酸塩	FT-IR吸収スペクトル (cm ⁻¹)
合成例1	EDA・縮合ホウ酸塩 1a	3420,1353,1080
合成例2	EDA・縮合ホウ酸塩 2a	3420,1362,1063,922,870,815
合成例3	EDA・縮合ホウ酸塩 3a	3420,1347,1062,840,870,815
合成例4	EDA・縮合ホウ酸塩 4a	3400,1340,1080,940,820
合成例5	DETA・縮合ホウ酸塩 1b	3200,1363,1080
合成例6	DETA・縮合ホウ酸塩 2b	3420,1361,1273,1073,940,860,810,707
合成例7	DETA・縮合ホウ酸塩 3b	3420,1345,1080,940,860,810
合成例8	DETA・縮合ホウ酸塩 4b	3420,1340,1080,940,820
合成例10	TETA・縮合ホウ酸塩 1c	3412,1348,1063,935,880,815,705
合成例12	TEPA・縮合ホウ酸塩 1d	3392,2900,2840,1350,1066,940,860,815,720

【0072】

【表 4】

	アミンホウ酸塩	FT-IR吸収スペクトル (cm ⁻¹)
合成例14	B-053・縮合ホウ酸塩 1e	3307,1422,1312,1073,923,778,706,470
合成例15	B-053・縮合ホウ酸塩 2e	3434,2927,2854,1349,1066,864,810,708
合成例16	TD-984・ホウ酸塩 1f	3432,2925,2853,1608,1545,1458,1361,1067,864,810,721
合成例17	ヒペリジン縮合ホウ酸塩 1	3440,3376,2950,2840,2809,2760,2738,2628,2513,2414,1585,1434,
	h	1360,1253,1103,1028,925,782,697
合成例18	BDMA・縮合ホウ酸塩 1i	3450,3376,3054,2678,1432,1363,1102,1028,924,781,700
合成例20	ヘキサミン縮合ホウ酸塩 1	3380,3190,1422,1309,1262,1160,1100,1074,1041,1011,825,818,77
	j	7,701,657
合成例21	ヘキサミン縮合ホウ酸塩 2	3450,3374,3083,2541,2357,1435,1362,1252,1102,1019,927,819,78
	j	3,697,658
合成例23	2E4MZ・縮合ホウ酸塩 1k	3300,3136,3080,1419,1315,1190,1078,1028,928,775,706,482

【0073】

【表5】

	アミンホウ酸塩	粉末X線回折	ホウ素含有量 (質量 %)	アミン含有量 (質量 %)	$^{11}\text{B-NMR}(\text{CD}_3\text{OD})$ (ppm)
合成例1	EDA・縮合ホウ酸塩 1a	結晶性	18	32.5	-5.2
合成例2	EDA・縮合ホウ酸塩 2a	"	18	17.0	-1.9(-5.5,-17.9)
合成例3	EDA・縮合ホウ酸塩 3a	"	14	29.2	-3.5
合成例4	EDA・縮合ホウ酸塩 4a	非結晶性	17	40.0	-8.5
合成例5	DETA・縮合ホウ酸塩 1b	"	14	41.4	-4.8
合成例6	DETA・縮合ホウ酸塩 2b	"	18	40.2	-8.2
合成例7	DETA・縮合ホウ酸塩 3b	"	14	43.8	-8.4
合成例8	DETA・縮合ホウ酸塩 4b	非結晶性	18	46.4	-11.2
合成例9	DETA・縮合ホウ酸塩 5b	"	14	43.8	-8.4
合成例10	TETA・縮合ホウ酸塩 1c	"	11	45.3	-4.4
合成例11	TETA・縮合ホウ酸塩 2c	"	8	51.8	-8.8
合成例12	TEPA・縮合ホウ酸塩 1d	"	8	46.8	-4.3
合成例13	TEPA・縮合ホウ酸塩 2d	"	12	50.0	-8.4

【0074】

【表 6】

	アミンホウ酸塩	粉末X線回折	ホウ素含有量 (質量 %)	アミン含有量 (質量 %)	$^{11}\text{B-NMR}(\text{CD}_3\text{OD})$ (ppm)
合成例14	B-053・縮合ホウ酸塩 1e	〃	13		-0.8(-5.9,-17.2)
合成例15	B-053・ホウ酸塩 2e	非結晶性	8		-3.8
合成例16	TD-984・ホウ酸塩 1f	〃	7		-3.9
合成例17	ビヘキシル縮合ホウ酸塩 1h	結晶性	15	31.3	-1.1(-5.3,-17.4)
合成例18	ビヘキシル縮合ホウ酸塩 2h	〃	17	29.6	-0.8(-5.3,-17.2)
合成例19	BDMA・縮合ホウ酸塩 1i	〃	10	40.0	-0.8(-5.9,-17.3)
合成例20	ヘキサミン縮合ホウ酸塩 1j	〃	15	32.9	-0.6(-5.9,-17.7)
合成例21	ヘキサミン縮合ホウ酸塩 2j	〃	17	21.8	-1.3(-5.0,-17.5)
合成例22	ヘキサミン縮合ホウ酸塩 3j	〃	14	23.9	-0.5(-5.2,-17.6)
合成例23	2E4HZ・縮合ホウ酸塩 1k	〃	12	36.0	-0.7(-5.8,-17.7)

【0075】

以下の実施例および比較例において、光透過率は日本電色工業株式会社製NDH-300Aを用いて、厚さ300 μm のフィルムの平行透過率を測定した。ガラス転移温度及び貯蔵弾性率(E')は、固体動的粘弾性測定装置(セイコー電子工業株式会社製DMA-200)を用い、測定周波数1Hz、升温速度2 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で測定した。なお、ガラス転移温度(T_g)は $\tan \delta$ ピーク温度($\tan \delta \max$)とした。また、吸水率は、初期の重量と、100%湿度の雰囲気下で70時間放置した後の重量増加とを測定し、その比率により算出した。

【0076】

(実施例1及び比較例1)

エチレンジアミン縮合ホウ酸塩1a 24.4gをメタノール80gに溶かした溶液を攪拌しながら、MEKを滴下した。得た透明溶液にビスフェノールA型エポキシ樹脂エピクロン850(大日本インキ化学工業株式会社製、エポキシ当量 190g/eq) 100gを加え、攪拌混合した後、50 $^{\circ}\text{C}$ で1.5時間の溶液状態での加熱処理を行い、エポ

キシ樹脂組成物溶液を得た。続いて該溶液を清浄なアルミ箔上に塗布し、12時間、溶媒キャストを行った後、50℃、60℃、70℃、80℃、90℃で各1時間乾燥し、更に、150℃、180℃で各2時間の熱処理を行い、該エポキシ樹脂組成物の硬化物を得た。得られた硬化物を空気雰囲気中1000℃で2時間焼成したところ、黒色の灰分11.5gが得られた。

上記の硬化物は透明性に優れ、可視光域での光透過率は%(100 μ m厚み換算)であった。また、クラックやしわ、気泡なども無く、良好な表面形態を示した。得られた硬化物の評価結果を表7に示す。

実施例1で得られた厚み300 μ mの硬化フィルムを用いて動的粘弾性測定(周波数1Hz)を行った。得られた貯蔵弾性率(E')と $\tan \delta$ と温度との関係を図1に示す。図1の縦軸は貯蔵弾性率(E')を横軸は温度(℃)である。なお、図1にはエチレンジアミン縮合ホウ酸塩の代わりにエチレンジアミンを用いた以外は同じエポキシ樹脂組成の硬化物である比較例1の結果も併せて示す。比較例1では、 $\tan \delta$ のピーク温度(T_g)が54.3℃であるのに対し、実施例1のエポキシ樹脂硬化物では288.4℃であった。アミンホウ酸塩を硬化剤としたエポキシ樹脂硬化物の耐熱性が大きく向上していることが明らかである。

【0077】

(実施例2)

実施例2はローブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂 エピクロンEXA-9101(大日本インキ化学工業株式会社製、エポキシ当量368g/eq、固形分80.5%)、エチレンジアミン縮合ホウ酸塩1aを用いた以外は実施例1と同様にしてエポキシ樹脂組成物及びその硬化物を作成した。得られた硬化物の評価結果を実施例1と同様に表7に示す。

【0078】

【表 7】

		実施例 1	実施例 2	比較例 1
エ ポ キ シ 樹 脂 組 成 物	エポキシ樹脂 (A)	850	EXA-9101	850
	重量 g	100	124.2	100
	エポキシ当量 g/eq	190	368	190
	アミンホウ酸塩 (B)	1a	同左	EDA
	重量 g	24.4	19	7.9
	アミン含有量 g	7.9	6.2	—
	エポキシ当量比 (%)	100	152	100
	A に対するホウ素含有量 (質量%)	4.4	3.4	—
	有機溶剤 g	MeOH 80 MEK 80	MeOH 80 MEK 60	MEK 160
溶液状態での加熱処理		50℃, 1.5hrs	同左	—
硬 化 物	光透過率 (%)	93	88	92
	T _g (℃)	286.5	258.3	54.3

【0079】

(実施例3と4、及び比較例2)

実施例3は、ジエチレントリアミン縮合ホウ酸塩1bを用いること、実施例4は、ロープロムビスフェノールA型エポキシ樹脂 エピクロン1121N-80M(大日本インキ化学工業株式会社製、エポキシ当量493g/eq、固形分80%)及びジエチレントリアミン縮合ホウ酸塩1bを用いること、それ以外は実施例1と同様にしてエポキシ樹脂とアミンホウ酸塩との透明溶液を調製し、更に80℃で30分の溶液状態での加熱処理を行った。得られたエポキシ樹脂組成物溶液を用いて実施例1と同様にしてその硬化物を作成した。また、アミンホウ酸塩の代わりにジエチレントリアミンを用いた以外は実施例3と同一の組成のエポキシ樹脂組成物である比較例2の硬化

物も作成した。通常のアミン硬化剤を用いた比較例2のエポキシ樹脂組成物の硬化物のTgに比べ、アミンホウ酸塩を使用した実施例3と4で得られたエポキシ樹脂組成物の硬化物が極めて高いTgを示した。得られた硬化物の評価結果を表8に示す。

【0080】

【表8】

		実施例 3	実施例 4	比較例 2
エ ポ キ シ 樹 脂 組 成 物	エポキシ樹脂 (A)	850	1121N-80M	850
	重量 g	100	125	100
	エポキシ当量 g/eq	190	493	190
	アミンホウ酸塩 (B)	1b	同左	DETA
	重量 g	24	11.9	5.5
	アミン含有量 g	9.9	4.9	—
	エポキシ当量比 (%)	90	115	50
	A に対するホウ素含有量 (質量%)	3.4	1.7	—
	有機溶剤 g	MeOH 100 MEK 80	MeOH 70 MEK 70	THF 100
	溶液状態で加熱処理	80℃, 30min	同左	—
硬 化 物	光透過率 (%)	92	89	90
	Tg (℃)	273.8	269.2	82.1

【0081】

(実施例5～8)

実施例5は、トリエチレンテトラミン縮合ホウ酸塩1cを用いること、実施例6は、エピクロン1121N-80M及びトリエチレンテトラミン縮合ホウ酸塩1cを用いること、実施例7は、テトラエチレンペンタミン縮合ホウ酸塩1dを用いること、実施

例8は、エピクロン1121N-80M及びテトラエチレンペンタミン縮合ホウ酸塩1dを用いること、それ以外は実施例1と同様にしてエポキシ樹脂とアミンホウ酸塩との透明溶液を調製し、更に表9に示した条件で溶液状態での加熱処理を行った。得られたエポキシ樹脂組成物溶液を用いて実施例1と同様にしてその硬化物を作成した。得られた硬化物はいずれも優れた透明性と高いガラス転移温度(Tg)を示した。また、高いTgを有するにもかかわらず、比較的に低い吸水率をも示した。尚、得られた硬化物の評価結果を表9に示す。

【0082】

【表9】

		実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
エ ポ キ シ 樹 脂 組 成 物	エポキシ樹脂 (A)	850	1121N-80M	850	1121N-80M
	重量 g	100	125	100	125
	エポキシ当量 g/eq	190	493	190	493
	アミンホウ酸塩 (B)	1c	同左	1d	同左
	重量 g	17.2	13.3	18.7	14.5
	アミン含有量 g	7.8	6.0	8.8	6.8
	エポキシ当量比 (%)	61.8	124	61.6	124
	A に対するホウ素含有量 (質量%)	1.9	1.5	1.5	1.2
	有機溶剤 g	MeOH 80	MeOH 70	MeOH 80	MeOH 70
		MEK 80	MEK 70	MEK 80	MEK 70
溶液状態での加熱処理		80℃, 30min	80℃, 20min	80℃, 30min	80℃, 20min
硬 化 物	光透過率 (%)	94	86	92	91
	Tg (℃)	287.6	265.3	289.1	267.6
	吸水率 (%)	3.1	3	3.3	2.8

【0083】

(実施例9～11、及び比較例3)

実施例9は、B-053・縮合ホウ酸塩1eを用いること、実施例10は、B-053・ホウ酸塩2eを用いること、実施例11は、エピクロン1121N-80M及びB-053・ホウ酸塩2eを用いること、それ以外は実施例1と同様にしてエポキシ樹脂とアミンホウ酸塩との透明溶液を調製し、更に表10に示した条件で溶液状態での加熱処理を行った。得られたエポキシ樹脂組成物溶液を用いて実施例1と同様にしてその硬化物を作成した。また、アミンホウ酸塩の変わりにB-053を用いた以外は実施例9とほぼ同一の組成のエポキシ樹脂組成物である比較例3の硬化物も作成した。通常のポリアミドアミン硬化剤を用いた比較例3のエポキシ樹脂組成物の硬化物のTgに比べ、アミンホウ酸塩を使用した実施例9～11で得られたエポキシ樹脂組成物の硬化物のTgが大幅に向上した。尚、得られた硬化物の評価結果を表10に示す。

【0084】

【表 10】

		実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 3
エ ポ キ シ 樹 脂 組 成 物	エポキシ樹脂 (A)	850		1121N-80M	850
	重量 g	100	同左	125	100
	エポキシ当量 g/eq	190		493	190
	アミンホウ酸塩 (B)	1e	2e	同左	B-053
	重量 g	37	45.4	26.2	20.5
	配合比 (phr) または エポキシ当量比 (%)	37phr	45.4phr	26.2phr	50%
	A に対するホウ素含有量 (質量%)	4.8	3.6	2.1	—
有機溶剤 g		MeOH 120 MEK 80	MeOH 80 MEK 80	MeOH 70 MEK 70	THF 100
溶液状態での加熱処理		80℃, 50min	80℃, 1hr	80℃, 35min	—
硬 化 物	光透過率 (%)	84	90	91	92
	Tg (℃)	261	266.8	222.4	86.2

【0085】

(実施例12と13)

実施例12は、TD-984・ホウ酸塩1fを用いること、実施例13は、エピクロン1121 N-80M及びTD-984・ホウ酸塩1fを用いること、それ以外は実施例1と同様にしてエポキシ樹脂とアミンホウ酸塩との透明溶液を調製し、更に表11に示した条件で溶液状態での加熱処理を行った。得られたエポキシ樹脂組成物溶液を用いて実施例1と同様にしてその硬化物を作成した。その結果を表11に示す。

【0086】

【表 1 1】

		実施例 1 2	実施例 1 3
エ ポ キ シ 樹 脂 組 成 物	エポキシ樹脂 (A)	850	1121N-80M
	重量 g	100	125
	エポキシ当量 g/eq	190	493
	アミンホウ酸塩 (B)	1f	1f
	重量 g	42	42
	配合比 (phr)	42	42
	A に対するホウ素含有量 (質量%)	2.9	2.9
	有機溶剤 g	MeOH 120 MEK 80	MeOH 80 MEK 80
溶液状態での加熱処理		80°C, 1hr	50°C, 1.5hr
硬 化 物	光透過率 (%)	92	87
	T _g (°C)	243.3	247.9

【0087】

(実施例14と15、及び比較例4)

実施例14は、ピペリジン縮合ホウ酸塩1hを用いること、実施例15は、エピクロンEXA-9101及びピペリジン縮合ホウ酸塩1hを用いること、それ以外は実施例1と同様にしてエポキシ樹脂とアミンホウ酸塩との透明溶液を調製し、更に表12に示した条件で溶液状態での加熱処理を行った。得られたエポキシ樹脂組成物溶液を用いて実施例1と同様にしてその硬化物を作成した。また、アミンホウ酸塩の代わりにピペリジンを用いた以外は実施例14とほぼ同一の組成のエポキシ樹脂組成物である比較例4の硬化物も作成した。ピペリジン硬化剤を用いた比較例4のエポキシ樹脂組成物の硬化物のT_gに比べ、アミンホウ酸塩を使用した実施例14と15で得られたエポキシ樹脂組成物の硬化物がより高いT_gを示した。尚、得られた硬

化物の評価結果を表 12 に示す。

【0088】

【表 12】

		実施例 14	実施例 15	比較例 4
エ ポ キ シ 樹 脂 組 成 物	エポキシ樹脂 (A)	850	EXA-9101	850
	重量 g	100	124.2	100
	エポキシ当量 g/eq	190	368	190
	アミンホウ酸塩 (B)	1h	同左	ビペリジン
	重量 g	12.1	16	7
	アミン含有量 g	3.8	5	—
	配合比 (phr)	3.8	5	7
	A に対するホウ素含有量 (質量%)	1.8	2.4	—
	有機溶剤 g	MeOH 60 MEK 80	同左	MEK 100
	溶液状態での加熱処理	50℃, 3hrs	80℃, 1hr	—
硬 化 物	光透過率 (%)	93	85	90
	Tg (℃)	>180	>236.6	89.1

【0089】

(実施例16と17、及び比較例5)

実施例16は、ベンジルジメチルアミン縮合ホウ酸塩1iを用いること、実施例17は、エピクロンEXA-9101及びベンジルジメチルアミン縮合ホウ酸塩1iを用いること、それ以外は実施例1と同様にしてエポキシ樹脂とアミンホウ酸塩との透明溶液を調製し、更に表 13 に示した条件で溶液状態での加熱処理を行った。得られたエポキシ樹脂組成物溶液を用いて実施例1と同様にしてその硬化物を作成した。また、アミンホウ酸塩の代わりにベンジルジメチルアミンを用いた以外は実施

例16とはほぼ同一の組成のエポキシ樹脂組成物である比較例5の硬化物も作成した。ベンジルジメチルアミンを用いた比較例5のエポキシ樹脂組成物の硬化物のTgに比べ、アミンホウ酸塩を使用した実施例16と17で得られたエポキシ樹脂組成物の硬化物が格段に高いTgを示した。尚、得られた硬化物の評価結果を表13に示す。

【0090】

【表13】

		実施例 1 6	実施例 1 7	比較例 5
エ ポ キ シ 樹 脂 組 成 物	エポキシ樹脂 (A)	850	EXA-9101	850
	重量 g	100	124.2	100
	エポキシ当量 g/eq	190	368	190
	アミンホウ酸塩 (B)	1i	同左	BDMA
	重量 g	20	20	3.6
	アミン含有量 g	8	8	—
	配合比 (phr)	8	8	3.6
	A に対するホウ素含有量(質量%)	2.0	2.0	—
	有機溶剤 g	MeOH 80 MEK 80	MeOH 70 MEK 70	MEK 100
溶液状態での加熱処理		50℃, 4hrs	50℃, 1.5hrs	—
保存安定性		50℃/60 日	同左	—
硬 化 物	光透過率 (%)	95	92	92
	Tg (℃)	231.7	280	122.2

【0091】

(実施例18と19、及び比較例6)

実施例18は、2-エチル-4-メチルイミダゾール縮合ホウ酸塩1kを用いること、

実施例19は、エピクロンEXA-9101及び2-エチル-4-メチルイミダゾール縮合ホウ酸塩1kを用いること、それ以外は実施例1と同様にしてエポキシ樹脂とアミンホウ酸塩との透明溶液を調製し、更に表14に示した条件で溶液状態での加熱処理を行った。得られたエポキシ樹脂組成物溶液を用いて実施例1と同様にしてその硬化物を作成した。また、アミンホウ酸塩の代わりに2-エチル-4-メチルイミダゾールを用いた以外は実施例18とほぼ同一の組成のエポキシ樹脂組成物である比較例6の硬化物も作成した。2-エチル-4-メチルイミダゾールを用いた比較例6のエポキシ樹脂組成物の硬化物のTgに比べ、アミンホウ酸塩を使用した実施例18と19で得られたエポキシ樹脂組成物の硬化物のTgが極めて高いことがわかる。尚、得られた硬化物の評価結果を表14に示す。

【0092】

【表 14】

		実施例 18	実施例 19	比較例 6
エ ポ キ シ 樹 脂 組 成 物	エポキシ樹脂 (A)	850	EXA-9101	850
	重量 g	100	124.2	100
	エポキシ当量 g/eq	190	368	190
	アミンホウ酸塩 (B)	1k	同左	2E4MZ
	重量 g	16.8	〃	2
	2E4MZ 含有量 g	6.1	6.1	—
	配合比 (phr)	6.1	6.1	2
	A に対するホウ素含有量(質量%)	2.0	2.0	—
	有機溶剤 g	MeOH 80	MeOH 80	MEK 100
		MEK 80	MEK 60	
溶液状態での加熱処理		80℃, 6hrs	同左	—
保存安定性		50℃/60 日	〃	—
硬 化 物	光透過率 (%)	88	86	91
	Tg (℃)	285.4	> 212.8	185.3

【0093】

(実施例20と21)

実施例20は、エピクロン850 100gと、ジエチレントリアミン縮合ホウ酸塩2b 24gと、

希釈剤MEK 47gとを混合し、ガラスビーズと一緒に容器にいれ、シェーカを用いて15時間振動させて、アミンホウ酸塩を均一にエポキシ樹脂に微分散した。得られた組成物は50℃にて二ヶ月以上放置したところ、溶液が増粘せず、アミンホウ酸塩の凝集や沈降などもなく、優れた保存安定性を示した。この組成物を用いて、180℃、5時間の熱処理を行う以外は実施例1と同様にして、エポキシ樹脂組成

物の硬化物を作製した。得られた硬化物は極めて高いT_gを示した。

また、実施例21は、エピクロン EXA-9101、テトラエチレンペンタミンホウ酸塩1dを用いた以外は実施例20と同様にして、保存安定なエポキシ樹脂組成物及びその硬化物を作製した。それらの評価結果を表15に示す。

【0094】

【表15】

		実施例 20	実施例 21
保存安定なエポキシ樹脂組成物	エポキシ樹脂 (A)	850	EXA9101
	重量 g	100	125
	エポキシ当量 g/eq	190	368
	アミンホウ酸塩 (B)	2b	1d
	重量 g	24	14.7
	アミン含有量 g	9.9	6.9
	エポキシ当量比	90%	94%
	A に対する ホウ素含有量 (質量%)	3.4	1.2
	有機溶剤	MEK 47	MEK 23
	保存安定性	50℃/60 日	同左
硬化物の T _g (℃)		271.9	291.3

【0095】

(実施例22)

テトラエチレンペンタミン縮合ホウ酸塩1d 21.3gをメタノール80gに溶かした溶液を攪拌しながら、MEK 80gを滴下した。得た透明溶液にエピクロン850 100gを加え、攪拌混合した後、80℃で50分の溶液状態での加熱処理を行い、エポキシ樹脂組成物溶液を得た。続いて該溶液をトレーに流延し、大気中、室温で12時間、溶媒キャストを行った後、熱風乾燥機にて50℃、60℃で各1時間乾燥し、更に、70℃で1時間の真空乾燥を行った。得られた試料を液体窒素で凍結して、300μ

m以下の大きさに粉碎した。引き続き得た粉末を真空下60℃で2時間乾燥し、粉末状の熱硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。

次に、得られた粉末状の熱硬化性エポキシ樹脂組成物を150℃で熱プレスして、1mm厚みの板状エポキシ樹脂成形片を作製した。このプレス成形片を引き続き150℃にて2時間、更に180℃にて4時間熱処理して得られた硬化物は耐熱性に優れ、動的粘弾性の測定によるガラス転移温度は243℃であった(図2)。また、透明性にも優れ、上記の成形片の可視光域での光透過率は80%であった。更にこの粉末状の熱硬化性エポキシ樹脂組成物を3ヶ月常温で保持した後、熱プレス及び硬化物の物性測定を行ったところ、同様な結果が得られ、保存安定性に優れていることが確認された。

【0096】

(実施例23)

テトラエチレンペンタミン縮合ホウ酸塩1d 14.5gをメタノール33gに溶かした溶液を攪拌しながら、MEK 33gを滴下した。得た透明溶液にエピクロン1121N-80M 125gを加え、攪拌混合した後、80℃で30分の溶液状態での加熱処理を行い、均一透明なエポキシ樹脂組成物溶液を得た。該組成物溶液を用いて作製した硬化フィルムの動的粘弾性測定によりガラス転移温度は268℃であった。続いて上記の組成物溶液を0.25mmのアプリケーションターを用いて銅箔(32ミクロン厚み)に塗装し、大気中2時間溶媒キャストを行った。引き続き、25℃、13時間真空乾燥して、硬化性エポキシ樹脂組成物の未硬化層を設けた銅箔を得た。未硬化塗膜層の厚みは約60 μ mであった。該塗装銅箔をガラスクロス樹脂成形板と重ねて、150℃、100MPaの条件で熱プレスすることにより、銅貼積層板を作製した。得られた銅貼積層板を121℃水蒸気中で2時間処理した後、260℃の半田浴に30秒浸漬する耐湿耐半田試験を行った。その結果、膨れ、気泡、クラックなどの発生のない良好な耐湿耐半田を示した。

【0097】

(実施例24及び比較例7)

ヘキサミン縮合ホウ酸塩1j 28gをメタノール300gに溶かした溶液を攪拌しながら、ノボラックフェノール樹脂 IH1225(大日本インキ化学工業株式会社製) 100g

を徐々に加えて溶解させた。得られた均一透明溶液をトレーに流し込み、25℃、大気中にて8時間溶媒キャストを行った。引き続き、25℃、12時間真空乾燥した後、試料を180 μ m以下の大きさに粉碎して、熱硬化性ノボラックフェノール樹脂組成物粉末を得た。

この組成物粉末を180℃で4時間の熱処理を施した後、酸化雰囲気中、1000℃にて2時間焼成した所、黒色の灰分が樹脂硬化物に対して12.8質量%であった。次に、上記の粉末状の硬化性ノボラックフェノール樹脂組成物を150℃で熱プレスすることによりフィルム状または板状のフェノール樹脂組成物の硬化物を作製した。プレスサンプルを引き続き150℃で1時間、180℃で1時間熱処理した。得られた硬化物は透明であった。また、クラックやしわなどもなく、良好な表面形態を示した。

幅10mm、厚み1mmの硬化物実験片を用いて、動的粘弾性測定(周波数=1Hz)を行った。得られた貯蔵弾性率(E')とtan δ と温度との関係を図3に示す。なお、図3にはヘキサミン縮合ホウ酸塩の変わりにヘキサミンを用いた以外は同じフェノール樹脂組成の硬化物である比較例7の結果も併せて示す。比較例7では、貯蔵弾性率(E')が145.2℃に急激に低下するのに対し、実施例24のフェノール樹脂硬化物のE'では300℃まで殆ど低下しなかった。また、実施例24で得られた硬化物のガラス転移温度も比較例7より格段に高い。ヘキサミンホウ酸塩を硬化剤としたノボラックフェノール樹脂硬化物の耐熱性が大きく向上していることがわかる。それらの結果を表16に示す。

【0098】

(実施例25)

実施例25は、ノボラックフェノール樹脂 R-0790K01(大日本インキ化学工業株式会社製)を用いた以外は実施例24と同様にしてノボラックフェノール樹脂組成物及びその硬化物を作成した。その結果を表16に示す。

【0099】

【表 16】

		実施例 24	実施例 25	比較例 7
ノボラックフェノール樹脂組	ノボラックフェノール樹脂 (A)	IH1225	R-0790K01	IH1225
	重量 g	100	100	100
	アミンホウ酸塩 (B)	1j	同左	ヘキサミン
	重量 g	28	〃	10
	ヘキサミン含有量 g	9.1	〃	—
	配合比 (phr)	9.1	〃	10
	A に対するホウ素含有量 (質量%)	4.2	〃	—
有機溶剤 g		MeOH 300	同左	—
硬化物	250℃での E' ($\times 10^{-7}$ Pa)	178.9	166.6	29.8
	Tg (℃)	> 300	> 300	145.2

【0100】

(実施例26と27)

実施例26は、ノボラックフェノール樹脂MP-108（大日本インキ化学工業株式会社製）を用いること、実施例27は、ノボラックフェノール樹脂TD-2093Y（大日本インキ化学工業株式会社製）を用いること、それ以外は実施例24と同様にしてノボラックフェノール樹脂組成物及びその硬化物を作成した。得られた硬化物はいずれも高いTgを示した。その結果を表17に示す。

【0101】

【表 17】

		実施例 26	実施例 27
ノボラックフェノール樹脂組	ノボラックフェノール樹脂 (A)	MP-108	TD-2093Y
	重量 g	100	100
	アミンホウ酸塩 (B)	1j	同左
	重量 g	28	〃
	ヘキサミン含有量 g	9.1	〃
	配合比 (phr)	9.1	〃
硬化物	A に対するホウ素含有量 (質量%)	4.2	〃
	有機溶剤 g	MeOH 300	同左
	250℃での E' ($\times 10^{-7}$ Pa)	73.5	58.3
	Tg (℃)	> 300	> 300

【0102】

【発明の効果】

本発明のアミンホウ酸塩は、アミン刺激臭が殆どなく、メタノールによく溶ける性質を持ち、熱硬化性樹脂用硬化剤として用いられ、従来のようにアミン硬化剤と硬化特性の調整剤としてホウ酸系化合物を添加した場合に比べてホウ素含有量を高くすることができる。

また、本発明のアミンホウ酸塩を硬化剤として、熱硬化性樹脂に添加することにより極めて高いガラス転移温度を有する硬化物を与えることができる。

また、本発明のアミンホウ酸塩を用いた粉末状の熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、高いガラス転移温度を有するだけでなく、保存安定性と流通移送性にも優れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例1及び比較例1で得られたエポキシ樹脂硬化物の貯蔵弾性率(E')と $\tan \delta$ の温度分散を示す図である。

【図2】

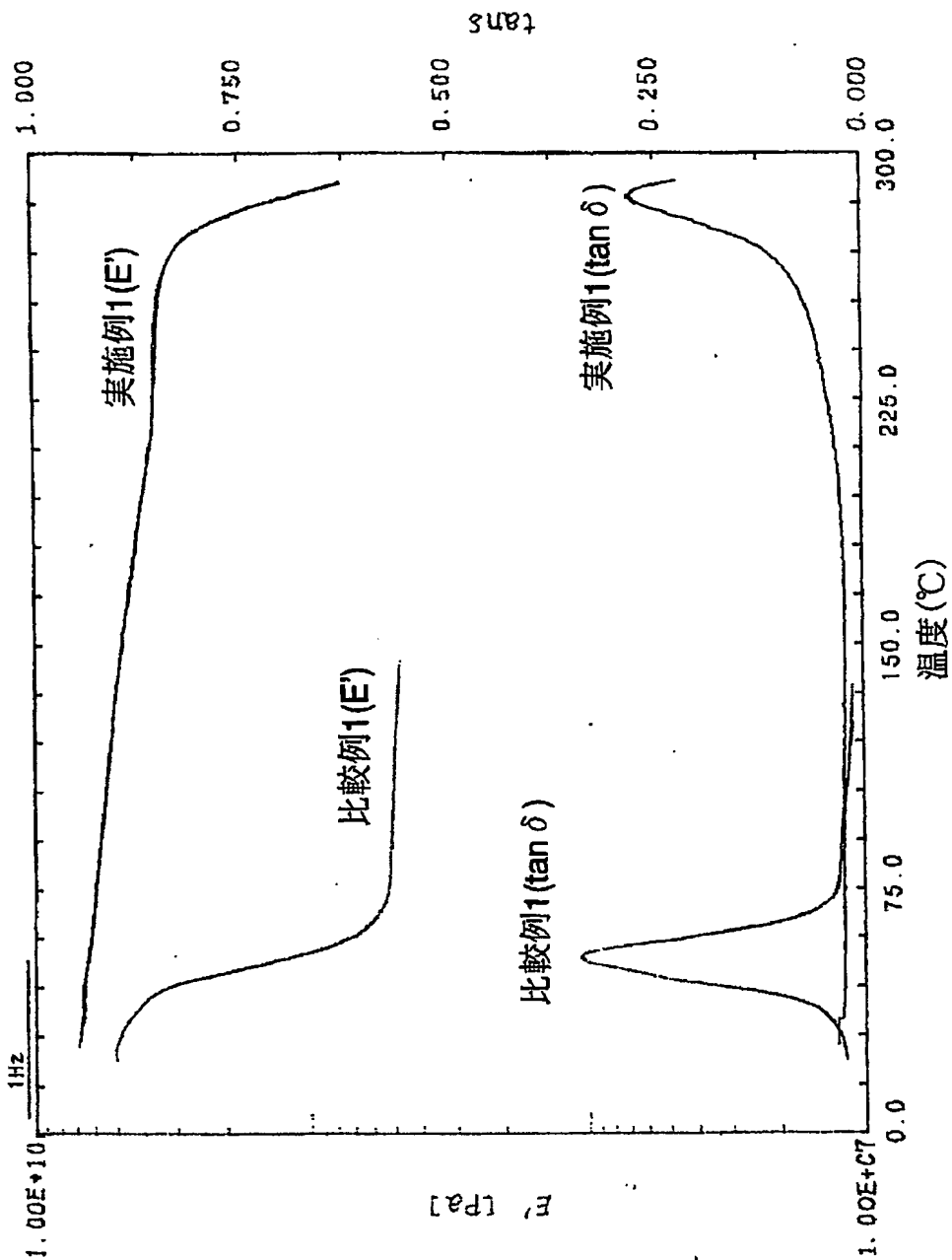
実施例22で得られたエポキシ樹脂硬化物の貯蔵弾性率(E')と $\tan \delta$ の温度分散を示す図である。

【図3】

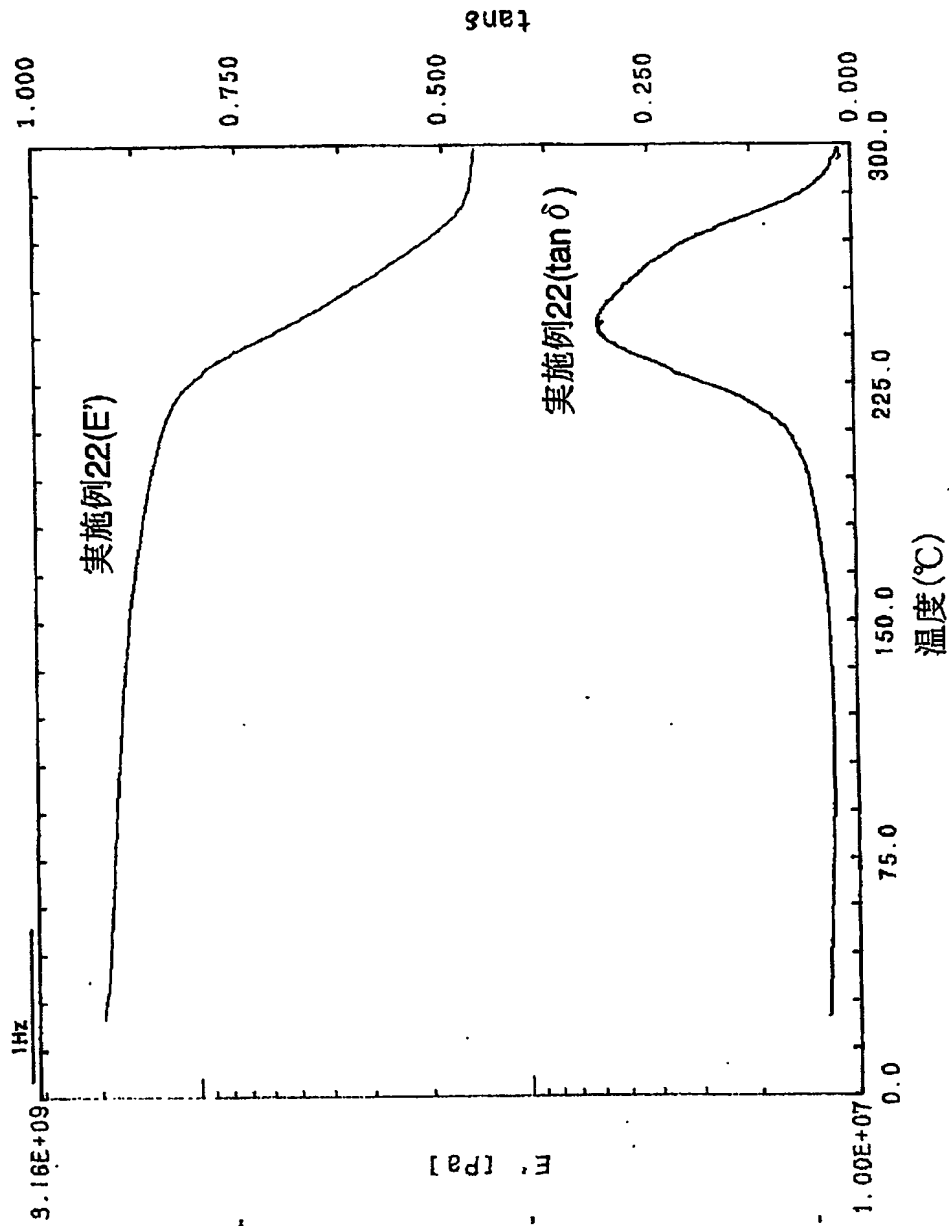
実施例24及び比較例7で得られたノボラックフェノール樹脂硬化物の貯蔵弾性率(E')と $\tan \delta$ の温度分散を示す図である。

【書類名】 図面

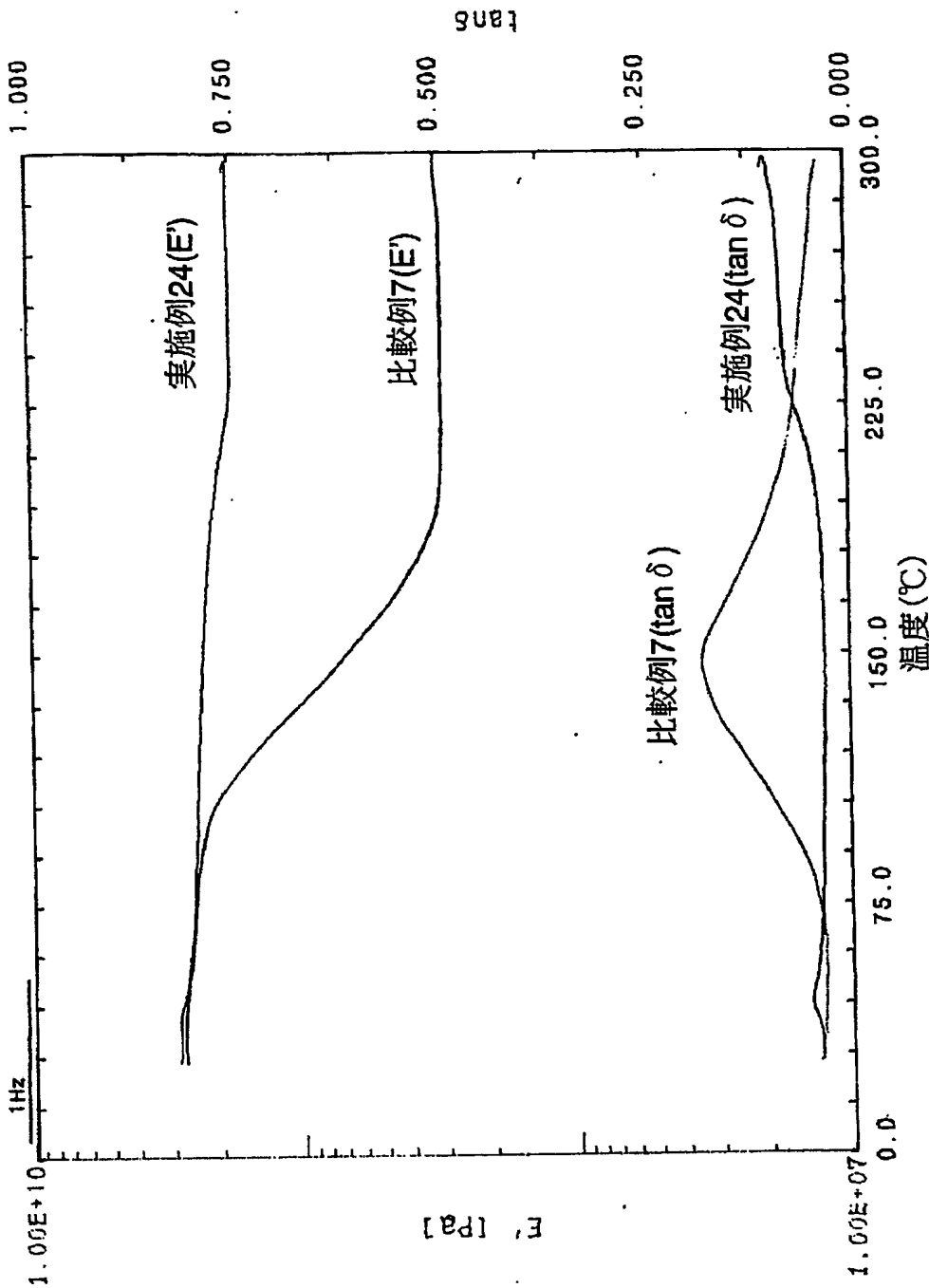
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アミン系化合物と安価なホウ酸とを反応させて得られるアミンホウ酸塩を熱硬化性樹脂用硬化剤として用いることにより、ホウ酸塩基が分子レベルでエポキシ樹脂やノボラックフェノール樹脂などの熱硬化性樹脂に導入され、高い耐熱性、即ち高いガラス転移温度を有する硬化物が得ることを目的とする。

【解決手段】 、脂肪族アミン、芳香族アミンおよび脂環族アミンなどのアミン系化合物(A)とホウ酸およびホウ酸エステルなどの無機ホウ酸系化合物(B)とを反応して得られる熱硬化性樹脂硬化剤用アミンホウ酸塩。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-206012
受付番号	50301296666
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 8月 6日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 8月 5日

特願 2 0 0 3 - 2 0 6 0 1 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 7 3 7 5 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

千葉県佐倉市坂戸 6 3 1 番地

氏 名

財団法人川村理化学研究所